



Diss. ETH Nr. 9470

**Diazotierung Schwach Basischer Aromatischer und  
Heteroaromatischer Amine in Nitrosylschwefelsäure:  
Eine  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels  
DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

CHRISTIAN ROGER CLAUDE FLEURY

dipl. Chem. -Ing. ETH  
geboren am 22. Mai 1963  
von Courroux (JU)

Angenommen auf Antrag von:  
Prof. Dr. P. Rys, Referent  
Prof. Dr. W. Richarz, Korreferent

Zürich 1991

## **9 ZUSAMMENFASSUNG**

Die Diazotierung schwach basischer, aromatischer und heteroaromatischer Amine bildet die Grundlage zur industriellen Produktion einer ganzen Palette von Dispersionsfarbstoffen und kationischen Azofarbstoffen. Die Kinetik und der Mechanismus solcher Diazotierungen wurden im Hinblick auf die Optimierung der Diazoniumsalzlösung für die nachfolgende Azokupplung bezüglich Ausbeute, Acidität und Konzentration von weiteren Komponenten wie z.B. Essigsäure untersucht. Die Kernresonanzspektroskopie bietet heutzutage hervorragende Möglichkeiten Reaktionsmechanismen zu untersuchen. Diese Methode erlaubt u. a. die Messung der Reaktionskinetik in präparativen Konzentrationsbereichen, die Identifikation von Zwischen- oder Nebenprodukten und die Untersuchung von Protonierungs- oder Tautomeriegleichgewichten.

Die Aciditäts- und die Eduktkonzentrationsabhängigkeit der Kinetik und der Produkteverteilung sind am Beispiel verschiedener Amine, nämlich an substituierten Anilinen, 2-Aminothiazol, 2-Amino-4-chlor-5-formyl-3-thiophencarbonitril und 2-Amino-4-chlor-5-formyl-1,3-thiazol gemessen worden.

Es wird ein allgemeiner Mechanismus formuliert, mit dem die Aciditätsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erklärt werden kann.

Die in der Literatur formulierte Hypothese, dass die Ausbeute der Diazotierung aus thermodynamischen Gründen für bestimmte heterozyklische Verbindungen begrenzt ist, erwies sich als nicht zutreffend. Es konnten keine Amine im Gleichgewicht mit Nitrosoniumionen nachgewiesen werden.

Die Studie der Stabilität von Diazoniumsalzlösungen und der Selektivität der Diazotierung in verdünnter Schwefelsäure zeigt, dass schwach basische Amine oft mit Vorteil in einer verdünnteren Säure diazotiert werden sollten als in der Patentliteratur meist beschrieben.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von substituierten Anilinen, Thiophenen und Thiazolen in deuteriertem DMSO und in Schwefelsäure gemessen und die chemischen Verschiebungen zugeordnet.

Als ein guter Elektronenakzeptor bildet das Nitrosoniumion Ionenpaare oder Elektronen-Donor-Akzeptor-(EDA)-Komplexe mit aromatischen Verbindungen. Je nach Basizität der zugegebenen Aromaten können grundsätzlich verschiedene Verhalten festgestellt werden. Schwach basische Amine, die in konzentrierter Schwefelsäure gut diazotiert werden können, weisen keine Wechselwirkung mit der Nitrosylschwefelsäure auf: Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein schmales Nitro-

sylschwefelsäuresignal bei  $\delta = 384.5$  ppm, vergleichbar mit jenem in Abwesenheit des Anilins. Im anderen Extremfall werden mit sehr guten Elektronendonoren wie Phenothiazin Radikalsalze gebildet. Im intermediären Bereich verfärbt sich nach der Zugabe von Anilinen mit  $pK_a > 0$  oder von anderen basischen Aromaten eine Nitrosylschwefelsäurelösung von gelb nach dunkelbraun: Ursache ist die Bildung von molekularen Komplexen. Parallel zu den Charge-Transfer-Banden im UV/VIS-Spektrum werden eine deutliche Verbreiterung und eine Verschiebung des Nitrosylschwefelsäuresignals im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum beobachtet, während die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Aromaten von der Nitrosylschwefelsäure unbeeinflusst bleiben. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass die Signalverbreiterung allein durch die Verkürzung der longitudinalen Relaxationszeit der  $^{15}\text{N}$ -Kernspins verursacht wird. Eine starke Korrelation zwischen der Aenderung der chemischen Verschiebung und der Zunahme der Linienbreite des  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signals weist darauf hin, dass beide Effekte verknüpft sind. Nach der Untersuchung der Wechselwirkung von Nitrosylschwefelsäure mit einer ganzen Reihe von Anilinen und heterozyklischen Aminen kommen wir zum Schluss, dass die mittels  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie gemessene Verbreiterung und Verschiebung des Nitrosylschwefelsäuresignals von Radikalen in kleinen Konzentrationen verursacht werden und nur indirekt mit der Bildung molekularer Komplexe zusammenhängen. Die ungepaarten Elektronen beeinflussen die Spin-Relaxationszeit und führen zu Kontaktverschiebungen.

## 10 ABSTRACT

The diazotization of weakly basic aromatic and heteroaromatic amines is the basis for the industrial production of a whole series of disperse and cationic dyes. The kinetics and the mechanisms of such diazotizations have been studied in order to optimize the diazotization solution for the following azo coupling process. NMR spectroscopy offers excellent opportunities for studying reaction mechanisms. This analytical method permits amongst others the measurement of reaction kinetics in concentrated solutions, the identification of intermediates, and the study of fast protonation or tautomeric equilibria.

The dependence of the kinetics and the product distribution on the acidity and the concentration of the reactants has been studied for substituted anilines, 2-aminothiazole, 2-amino-4-chloro-5-formyl-3-thiophenecarbonitrile, and 2-amino-4-chloro-5-formyl-1,3-thiazole.

A general mechanism is proposed which can be used in order to explain the acidity and concentration dependence of the reaction rate.

The hypothesis formulated in the literature, that the yield of the diazotization is limited by thermodynamics, could not be confirmed by our experiments. We can thus maintain that, to date, no equilibrium concentration of amines has ever been detected by standard analytical methods in the presence of nitrosyl sulfuric acid.

The study of the stability of diazonium ions and of the reaction selectivity in diluted sulfuric acid shows that weakly basic amines could often be diazotized advantageously in more diluted sulfuric acid than is generally reported in the patent literature.

In the course of this study, the  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{15}\text{N}$  NMR spectra of substituted anilines, thiophenes, and thiazoles in deuterated DMSO or in sulfuric acid were measured and the chemical shifts assigned.

As an efficient electron acceptor, the nitrosonium ion forms ion pairs and electron donor acceptor (EDA) complexes with aromatic compounds. Depending on the basicity of the added aromatic compound fundamentally different effects can be detected. Weakly basic amines, which can be diazotized easily in concentrated sulfuric acid, do not interact with the nitrosonium ions: In the  $^{15}\text{N}$  NMR spectrum, the nitrosyl sulfuric acid signal appears sharp at  $\delta = 384.5$  ppm as is the case in the absence of aniline. In the other extreme case, very good electron donors such as phenothiazine form radical salts as they donate one electron to produce a gaseous nitrosyl radical. Between both extremes a nitrosyl sulfuric acid solution of anilines with  $\text{p}K_{\text{a}} > 0$  shows an intensive color with increasing addition of nitrosyl sulfuric acid. Parallel to the presence of charge-

transfer (CT) bands in the UV/VIS spectra, one observes that the nitrosyl sulfuric acid signal in the  $^{15}\text{N}$  NMR spectrum is shifted towards lower field and is considerably broadened, while the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the aromatic compounds remain unaffected. It could be checked experimentally that the broadening of the signal is due exclusively to a shortening of the longitudinal relaxation time of the  $^{15}\text{N}$  nuclear spins. The strong correlation existing between the chemical shift and the broadening of the  $^{15}\text{N}$  NMR signal indicates that both effects are related. After study of the interaction between nitrosyl sulfuric acid and a large series of anilines and heteroaromatic amines, it can be concluded that both the broadening and the shift of the  $^{15}\text{N}$  NMR signal of nitrosyl sulfuric acid are provoked by the presence of small concentrations of radicals (influence of paramagnetic substances on the spin relaxation time and contact shifts) and are only indirectly related to the formation of molecular complexes.