

22. Azidinium-Salze

25. Mitteilung¹⁾

Symmetrische Azopyridinon-Farbsalze: Synthese, spektrophotometrische und acidobasische Eigenschaften, Metallkomplex-Bildung und kinetische Untersuchung der Azo-Kupplung

von Heinz Balli, Lucy Chaquime²⁾, Bruno Hellrung^{3)*} und Marian Misun⁴⁾

Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johanns-Vorstadt 10, CH-4056 Basel

(23.IX.93)

Symmetrical Azopyridinone Dyes: Synthesis, Spectrophotometrical and Acidobasic Properties, Metal-Complex Formation and Kinetical Investigation of the Azo-Dye Formation

The 13 substituted symmetrical azopyridinone dyes **2a–n** were synthesized and their VIS spectra measured. The pK_a^* values of some dyes and of pyridinone coupling components were determined in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 64:36. The metal-complex formation of the dyes with Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} was investigated, and complex-formation constants of the 1:1 complexes were determined in H_2O for **2k** (*Table 2*) and in dimethylformamide/ H_2O 1:1 for some other azopyridinone dyes (*Table 3*). The mechanism of the azo-dye formation was investigated and found to be much more complicated than expected. A mechanism of the coupling reaction was developed (see *Scheme 4*) and fitted by least-squares calculations.

Seit der erstmaligen Synthese eines Azo-Farbstoffs vor *ca.* 130 Jahren, des ‘Anilin-gelb’ durch *Mène* 1861 und des ‘Bismarckbraun’ durch *Martius* 1863 [4], gehören die Azo-Farbstoffe unverändert zu den wichtigsten Farbstoffen. Sie sind im allgemeinen leicht zugänglich in sehr grosser Variationsbreite, preisgünstig und farbstark mit teilweise brillanten Farbtönen. Eine Vielfalt von aromatischen und heterocyclischen Kupplungs- und Azo-Komponenten wurde verwendet.

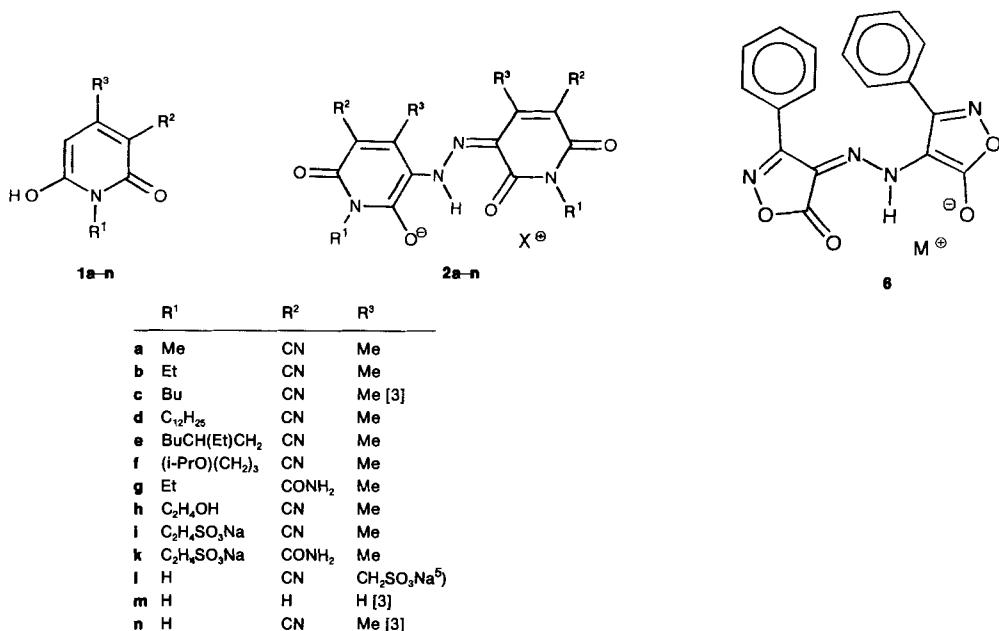
Zu den wichtigen Kupplungskomponenten gehören seit Mitte der 60er Jahre nach *Schwander* [5] die lange bekannten Pyridinone **1** [6]. In mehr als 200 Patenten ist seitdem die intensive Forschungsarbeit auf diesem Gebiet dokumentiert. Es werden Farbstoffe mit ausgezeichneten Färbe-Eigenschaften, guten Echtheiten und hoher Farbstärke gebildet, allerdings wurden bisher meist unsymmetrische Azo-Farbstoffe mit nur einer Pyridinon-Kupplungskomponente synthetisiert. Wir stellten nun die symmetrischen Azopyridinon-Farbsalze **2a–n** her, untersuchten die optischen Eigenschaften, das acidobasische Verhalten, die Komplex-Bildung mit Metall-Ionen (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+}) und insbesonders den Mechanismus dieser Azo-Kupplung.

¹⁾ 24. Mitteilung: [1].

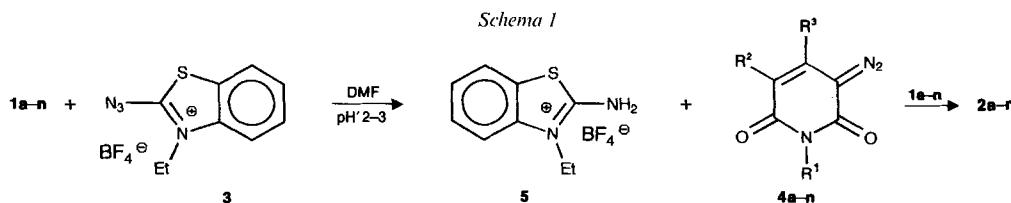
²⁾ Auszug aus der Dissertation [2].

³⁾ Institut für Physikalische Chemie, Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel.

⁴⁾ Auszug aus der Diplomarbeit [3].



Synthese, VIS-Spektren und acidobasisches Verhalten. – Zur Synthese der symmetrischen Azopyridinon-Farbsalze wird das für andere heterocyclische Kupplungskomponenten wie z. B. 1-Aryl-4,5-dihydro-3-methyl-1-pyrazol-5(1H)-on [7] oder 3-Aryl-4,5-dihydroisoxazol-5-on [8] bewährte Eintopfverfahren nach *Schema 1* benutzt. In schneller



Reaktion bilden sich durch Diazo-Gruppenübertragung vom Azidinium-Salz **3** auf die Kupplungskomponenten **1a–n** die isolierbaren Diazo-Verbindungen **4a–n**. Nach diesem Verfahren lassen sich aus fast beliebigen CH-aciden Kohlenwasserstoffen die entsprechenden Diazo-Verbindungen synthetisieren [9]. Mit einer weiteren, gleichen Kupplungskomponente **1a–n** entstehen dann in weitaus langsamerer Reaktion durch Azo-Kupplung die symmetrischen Azopyridinon-Farbstoffe **2a–n**.

In *Tab. 1* sind die spektrophotometrischen Daten der Farbsalze **2a–n** zusammengefasst. Es wird angenommen, dass die Farbsalze in der Hydrazono-Form, der wahrscheinlichsten tautomeren Form vorliegen [8] [10] [11]. Auch quantenchemische Rechnungen [12] mit dem zugrundeliegenden π -System unter Annahme einer Hydrazono-Form erge-

⁵⁾ **2l** liegt als Farbsalz mit drei Kationen von **5** vor.

Tab. 1. VIS-Spektrophotometrische Daten der Azopyridinon-Farbsalze **2a–n**
in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 64:36 (w/w) bei pH^* 5,1 [2]

	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	2k	2l	2m	2n
λ_{max} [nm]	556	558	560	562	562	560	543	558	559	541	581	567	652
$\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$ [$\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$]	57,0	56,6	54,3 [3]	50,1	56,5	57,2	35,6	57,6	46,5	32,2	54,3	– [3]	– [3]

ben Absorptionsmaxima im richtigen Bereich, die Azo-Form sollte wesentlich kürzerwelliger und schwächer absorbieren.

Die Farbstoffe **2a–n** sind 2- bzw. 4-protonige Säuren, die VIS-Spektren sind somit pH-abhängig. Die Fig. 1 zeigt für **2f** die VIS-Spektren bei pH^* 12 und 5 und $\text{H}_\text{o}^* -2,2$ (Schwefelsäure).

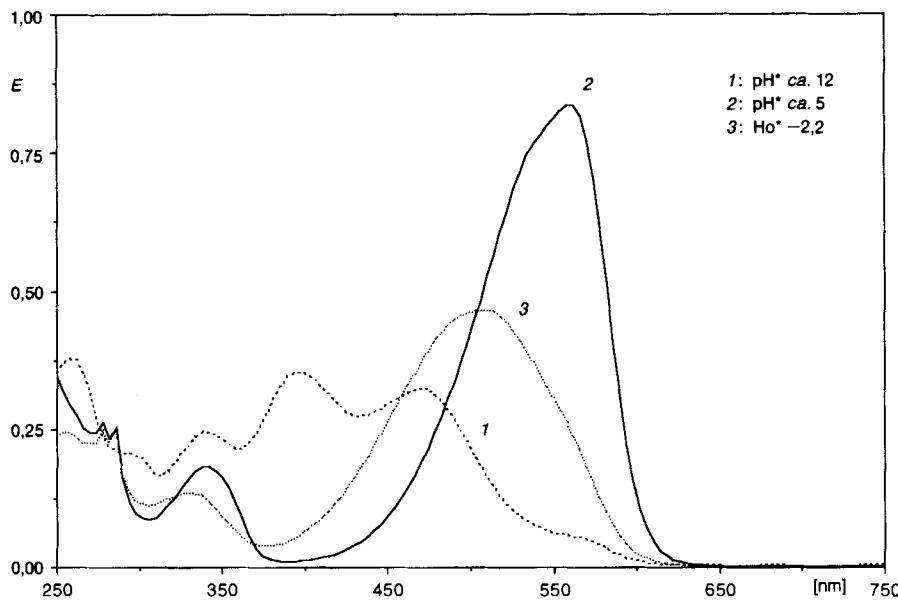


Fig. 1. pH -Abhängigkeit der UV/VIS-Spektren von **2f** in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (äquimolar)

Als $\text{p}K_{\text{a}}^*$ -Werte der Farbsalze wurden gefunden ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 64:36 (w/w), 20° , $\mu = 0,05\text{M}$): für **2c** $-1,5(\text{H}^*)$ und 10,85, für **2f** $-1,5(\text{H}_\text{o}^*)$ und 10,5 und für **2k** (in H_2O) $-2,4(\text{H}_\text{o}^*)$, $-1,0(\text{H}_\text{o}^*)$, 1,8 und 12,3. Der für die Protonierung der Farbsalz-Basen gefundene hohe $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von 10,5–12,3 bestätigt die angenommene Hydrazono-Form der Farbsalze, das Proton wird über H-Brücken stark gebunden. Die weiteren $\text{p}K$ -Werte $< 1,8$ zeigen den stark sauren Charakter der Azopyridinon-Farbstoffe. Auch die Kupplungskomponenten **1a–n** sind stärker saure Verbindungen; ihre $\text{p}K_{\text{a}}^*$ -Werte ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 63:36 (w/w), 20° , $\mu = 0,05\text{M}$) sind: für **1a** 1,95, für **1b** 2,25, für **1c** 2,35, für **1d** 2,35, für **1f** 2,20 und für **1k** (in H_2O) 3,55; zum Vergleich für 6-Hydroxy-1-methylpyridin-2(1H)-on, $\text{p}K_{\text{a}} = 4,61$ [13].

Metall-Komplexe. – Die Azopyridinon-Farbstoffe bilden mit Metall-Ionen wie Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} Metall-Komplexe. Die Job-Kurven [14] zeigen das Vorliegen von (1:1)-Komplexen, wie Fig. 2 für **2k** und Ni^{2+} zeigt.

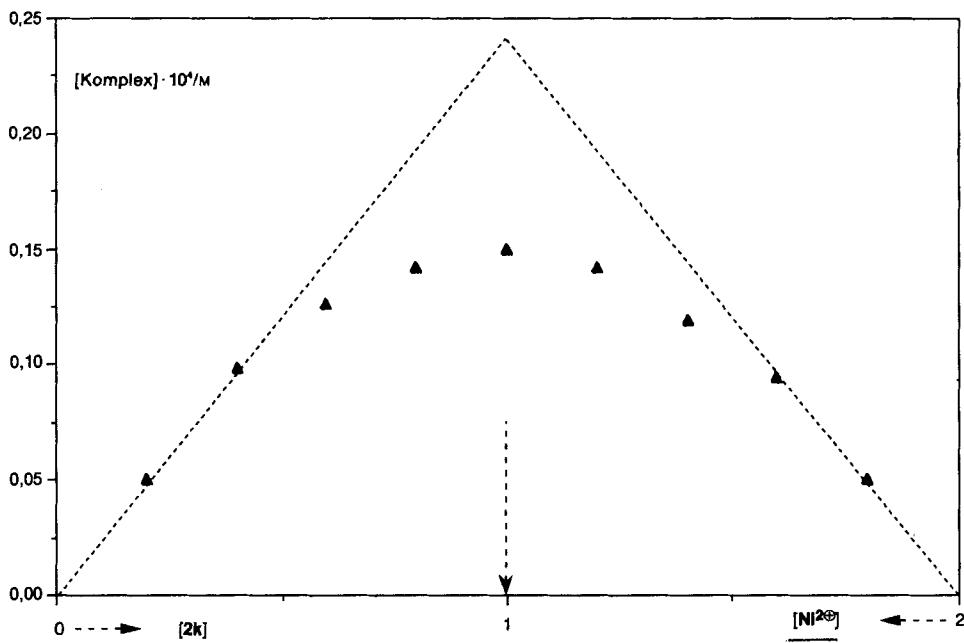
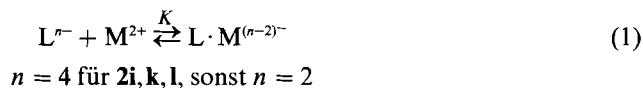


Fig. 2. Job-Kurve für den Ni^{2+} -Komplex mit **2k** in Formiat-Puffer. $[2k] + [Ni^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} M$.



Die Komplex-Bildungskonstante K ergibt sich nach Gl. 1. Für **2k** wurde K in wässriger Lösung bestimmt (Tab. 2) und für **2a, b, e, k** aus Löslichkeitsgründen in Dimethylformamid (DMF)/ H_2O (Tab. 3). Letztere Werte zeigen den Substituenteneinfluss. Der Co-Komplex mit **2e** liess sich in Substanz gewinnen. Die Reihenfolge der Stabilitätskonstanten bei Variation des Metall-Salzes entspricht Ergebnissen von *Shavely et al.* [15] oder *Manku et al.* [16] aus Untersuchungen mit einer grossen Zahl von Azo-Farbstoffen. Für

Tab. 2. Komplexbildungskonstanten (K) für **2k** in H_2O bei 20° und $\mu = 0,10 M$ und Absorptionsdaten der Komplexe

	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
$\log K$	7,7	9,8	10,9	12,3	16,0
λ_{\max} [nm]	498	496	471	471	475
$\varepsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ [$cm^{-1} M^{-1}$]	27,1	35,6	26,0	40,0	40,2

Tab. 3. Komplex-Bildungskonstanten (K) für **2a, b, e, k** in DMF/H_2O 1:1 (v/v) bei 20° und $\mu = 0,05\text{ M}$ und Absorptionsdaten der Komplexe

	2a		2b		2e		2k		
	Zn^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
$\log K$	7,7	8,9	7,9	9,2	8,8	9,8	10,0	11,1	12,4
λ_{\max} [nm]	493	467	495	469	502	496	503	474	475
$\varepsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ [$\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$]	44,4	42,9	36,7	38,9	43,0	40,2	31,8	33,1	33,7

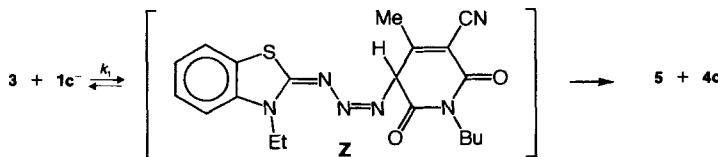
die (1:1)-Metall-Komplexe von **6** (Formel s. oben) mit M^{2+} in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 wurden Komplexbildungskonstanten $\log K$ 6,7, 7,2, 7,8, 9,0 und 11,0 entsprechend Tab. 2 gefunden ($r = 0,986$, $\rho = 0,56$ bzgl. der Werte der Tab. 2) [8]. Der Wert $\log K = 16,0$ für **2k** und Cu^{2+} ist gross und vergleichbar mit Cu^{2+} -Komplexen von Hydroxyphenyl-azonaphthol-Farbstoffen.

Die Metall-Komplexe absorbieren um 50 bis 70 nm kürzerwellig als die entsprechenden Farbsalze bei vergleichbaren Extinktionskoeffizienten.

Kinetische Untersuchung der Farbsalz-Bildung. – Vorbemerkungen. Die Kinetik der Farbsalz-Bildung wurde am Beispiel des Eduktes **1c** untersucht. Die Reaktion erfolgte in zwei Reaktionsschritten unterschiedlicher Geschwindigkeit: Diazo-Gruppenübertragung mittels Azidinium-Salz **3** auf das Edukt **1c** zur Diazo-Verbindung **4c**, gefolgt von Azo-Kupplung der Diazo-Verbindung mit weiterem Edukt zum Farbsalz **2c** (s. oben, Schema 1).

Diazo-Gruppenübertragung [17] [18] (Schema 2). Das Azidinium-Ion kuppelte sich mit **1c**⁻ zu einem nicht fassbaren Zwischenprodukt **Z**, das sich zu der Diazo-Verbindung **4c** und einer Base (bei diesen pH-Werten als Salz **5** vorliegend) spaltete.

Schema 2



Die Reaktion war je 1. Ordnung bzgl. der Konzentration an Azidinium-Salz **3** und der Konzentration an Anion der Kupplungskomponente **1c**⁻, womit sich die Abhängigkeit gemäss Gl. 2 ergibt. Die Kupplungskomponente lag in grossem Überschuss vor, und ihre Konzentration kann somit als konstant angenommen werden. Damit ergibt sich bei Annahme einer 'schnellen' Protolyse-Reaktion aus dem Protolyse-Gleichgewicht (Gl. 3) die Gl. 4, mit $[1c]_{\text{ges.}}$ = Gesamtkonzentration an Kuppler und pK_a = Aziditätskonstante des C–H aciden Kupplers; damit wird Gl. 2 zu Gl. 5. Man erhält somit eine Reaktion 1. Ordnung mit Gl. 6.

Die experimentell gefundene $k_{\text{exp}}/\text{pH}^*$ -Abhängigkeit entspricht der geforderten Beziehung von Gl. 6. Unter den Arbeitsbedingungen wurde keine Katalyse durch Puffersäure

$$-\frac{d[3]}{dt} = \frac{d[4c]}{dt} = k_1 \cdot [3] \cdot [1c^-] \quad (2)$$



$$[1c^-] = \frac{[1c]_{ges.}}{[1 + 10(pK_a - pH)]} \quad (4)$$

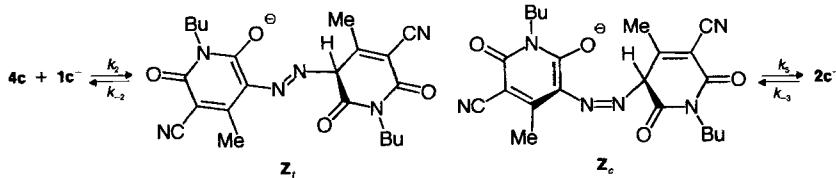
$$-\frac{d[3]}{dt} = \frac{d[4c]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [3] \cdot [1c]_{ges.}}{[1 + 10(pK_a - pH)]} \quad (5)$$

$$k_{exp} = \frac{k_1 \cdot [1c]_{ges.}}{[1 + 10(pK_a - pH)]} \quad (6)$$

oder -base gefunden. Damit ergibt sich für **1c** ein $k_1 = (30,5 \pm 1,5) M^{-1} s^{-1}$ (in MeOH/H₂O 64:36 (w/w), 20°, $\mu = 0,10M$). Zum Vergleich: für **1k** (H₂O, 20°, $\mu = 0,10M$) beträgt $k_1 = (105 \pm 5) M^{-1} s^{-1}$, für 4,5-Dihydro-3-methyl-1-(4-sulfophenyl)pyrazol-5(1H)-on (H₂O, 20°, $\mu = 0,05M$) $1,2 \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1}$ [18] und für 4,5-Dihydro-3-methyl-1-phenylpyrazol-5(1H)-on (DMF/H₂O 1:1, 25° $\mu = 0,01M$) $1,1 \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1}$ [19]. Dies zeigt die geringe Reaktivität der untersuchten Kupplungskomponente **1c**.

Die Geschwindigkeit der Diazo-Gruppenübertragung war etwa 1000mal grösser als die der nachfolgenden Azo-Kupplung; erstere muss damit für die folgenden Untersuchungen nicht berücksichtigt werden.

Schema 3



Azo-Kupplung [20] (Schema 3). Die Diazo-Verbindung **4c** kuppelte sich mit **1c**⁻ zu den Zwischenprodukten **Z_t** und/oder **Z_e**, die sich durch Tautomerisierung und eventuell Isomerisierung zum Farbsalz **2c** umwandeln (Schema 3). Für die Kupplungsreaktion ergibt sich dann entsprechend Gl. 2–6 die Gl. 7.

$$k_{exp} = \frac{k_2 \cdot [1c]_{ges.}}{[1 + 10(pK_a - pH)]} \quad (7)$$

Die Tautomerisierung kann durch ‘allgemeine Säuren und Basen’ katalysiert werden. Wenn man k_2 als geschwindigkeitsbestimmend ansieht, wie es in der Regel bei Azo-Kupplungen der Fall ist [21], sollte sich eine k_{exp}/pH^* -Abhängigkeit nach Gl. 7 entsprechend Gl. 6 ergeben. Man findet jedoch, davon abweichend, eine Abhängigkeit nach Fig. 3 und 4 (Konzentration der Kupplungskomponente 0,01M bzw. 0,005M und 0,002M).

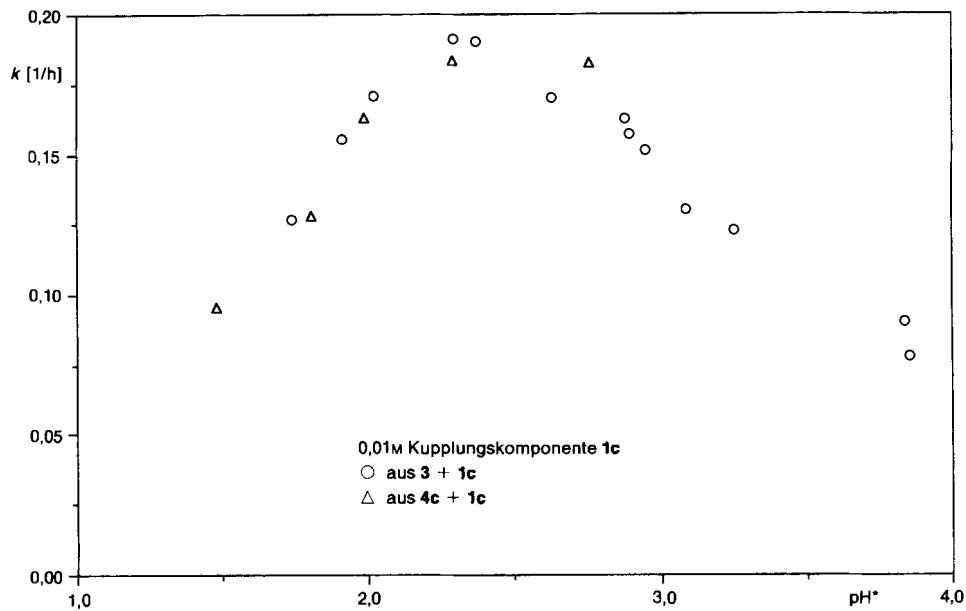


Fig. 3. Geschwindigkeit der Bildung von **2c** aus **4c** (bzw. **3**) und **1c** (0,01M) in *MeOH/H₂O* (äquimolar) bei 20° und $\mu = 0,10\text{M}$

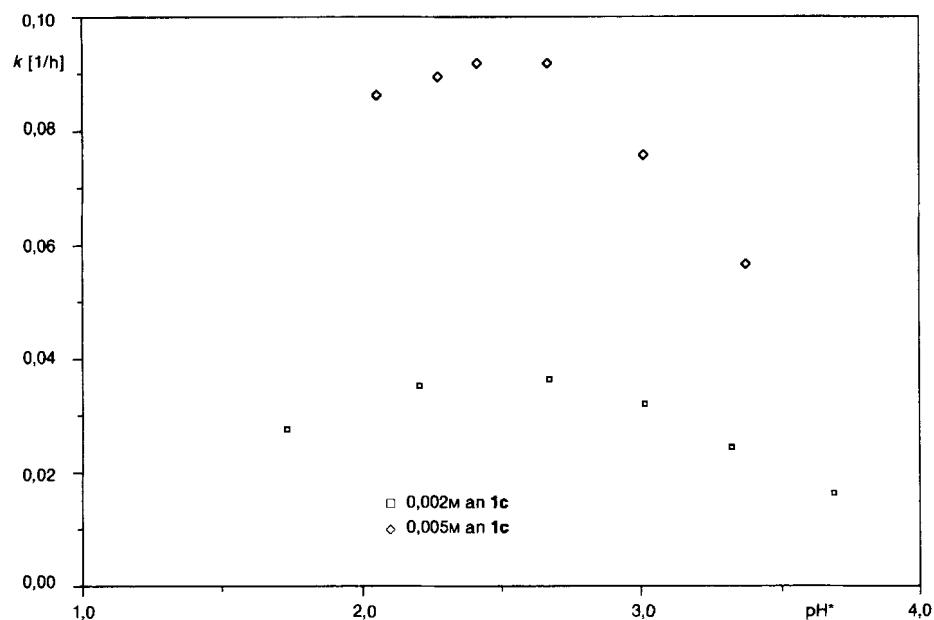


Fig. 4. Geschwindigkeit der Bildung von **2c** aus **3** und **1c** (0,002 und 0,005M) in *MeOH/H₂O* (äquimolar) bei 20° und $\mu = 0,10\text{M}$

Die Messkurven $E = f(t)$ (bei 560 nm, λ_{\max} des Farbsalzes) zeigten immer eine Induktionsperiode (schnellere, vorgelagerte Relaxation) von einigen h und folgten dann über mehrere Halbwertzeiten dem Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung. Dabei machte es erwartungsgemäß keinen Unterschied, ob die Reaktion durch Zugabe von Diazo-Verbindung oder von Azidinium-Salz zur Reaktionslösung (Kupplungskomponente in Puffer-Lösung) gestartet wurde. Auch Zugabe von Ethylenediamintetraacetat (EDTA; um eventuell Beeinflussung durch Metall-Ionen zu unterbinden) war ohne Einfluss. Es wurde für diese Reaktion eine ausgeprägte *allgemeine Säurekatalyse* durch die Puffersäure (Chloroacetat- bzw. Acetat-Puffer) gefunden (Fig. 5 und 6).

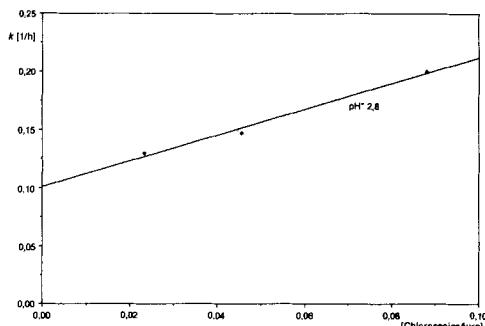


Fig. 5. Katalyse der Farbsalt-Bildung durch Chloroessigsäure

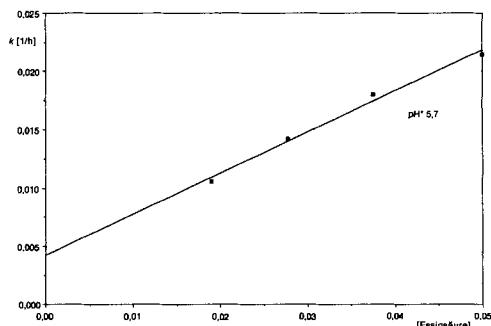


Fig. 6. Katalyse der Farbsalt-Bildung durch Essigsäure

Weitere Messreihen mit geändertem Pufferverhältnis Puffersäure/Pufferbase (pH^* 3,3, 3,7 und 4,0 bzw. 5,4 und 6,0) ergaben keinen Hinweis auf Anteile von *allgemeiner Basenkatalyse*. Die erhaltenen Endwerte der Messungen (auf eine einheitliche Konzentration normiert) zeigten eine deutliche pH^* -Abhängigkeit (Fig. 7). Im stärker basischen pH^* -Bereich wurde trotz stark verringelter Bildungsgeschwindigkeit der theoretische

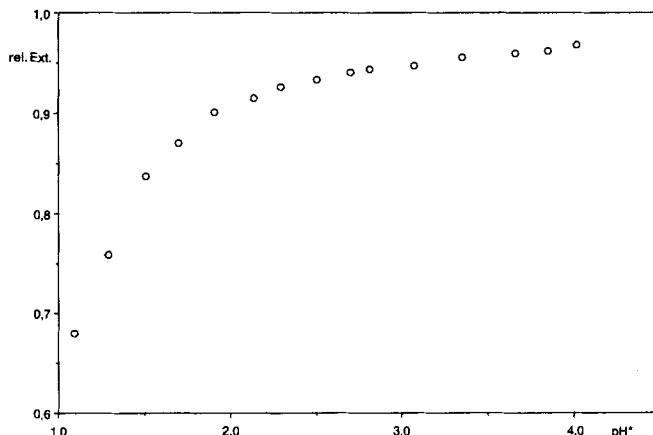


Fig. 7. Endwerte der Farbsalt-Konzentration

Endwert nahezu erreicht, im stärker sauren Bereich wurde der Endwert zunehmend kleiner.

Zum Nachweis einer eventuellen, transienten Zwischenverbindung wurden über 24 h im Abstand von 1 h die VIS-Spektren (360–750 nm) von Reaktionslösungen bei $\text{pH}^* \text{ ca. } 2$ und $\text{ca. } 3$ fortlaufend registriert: *nur* die erwartete Zunahme der Farbsalz-Absorption und keine weitere Absorptionsbande von sich anhäufendem Zwischenprodukt wurde nachgewiesen. Das mögliche Zwischenprodukt muss also kürzerwellig absorbieren.

Bei Kontroll-Messungen wurde mit sonst gleichen Lösungen (**1c** in Puffer-Lösung) *statt* Azidinium-Salz **3** eine Lösung von **2c** in äquimolarer Konzentration zugegeben und die Extinktionsänderung verfolgt. Es ergab sich dann praktisch der gleiche Endwert der Farbsalz-Konzentration wie bei der vergleichbaren Messung mit **3**. Die Reaktion war vom Typ einer Folgereaktion mit nur kleinem Messeffekt von 2 bis max. 30% des Ausgangswertes und meist nur unsicher auszuwerten. Die gefundene $k_{\text{exp}}/\text{pH}^*$ -Abhängigkeit der zweiten Relaxation (*Fig. 8*) wurde ähnlich *Fig. 3* gefunden.

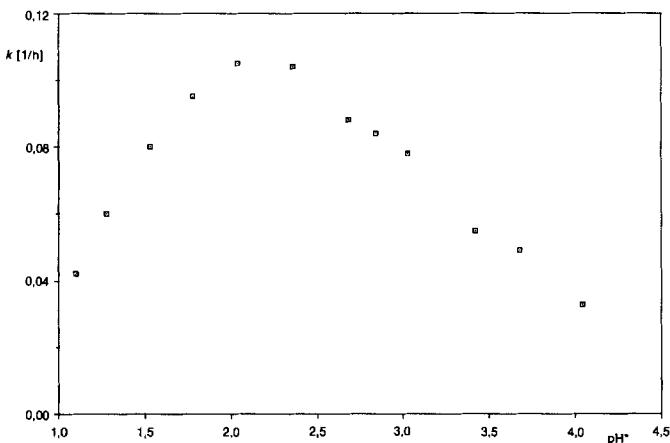
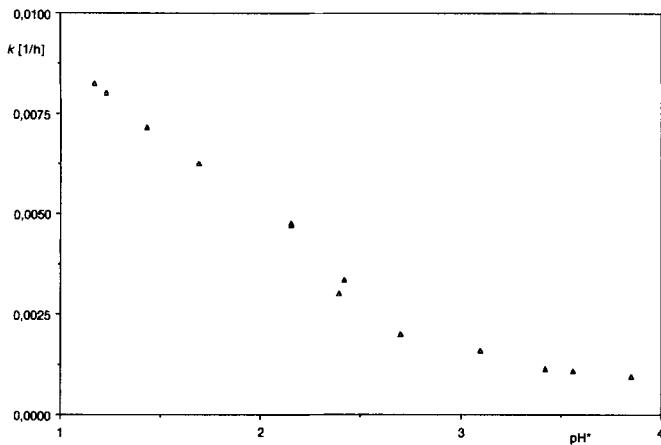


Fig. 8. Geschwindigkeit der retro-Azo-Kupplung von **2c** in Anwesenheit von Kupplungskomponente **1c**

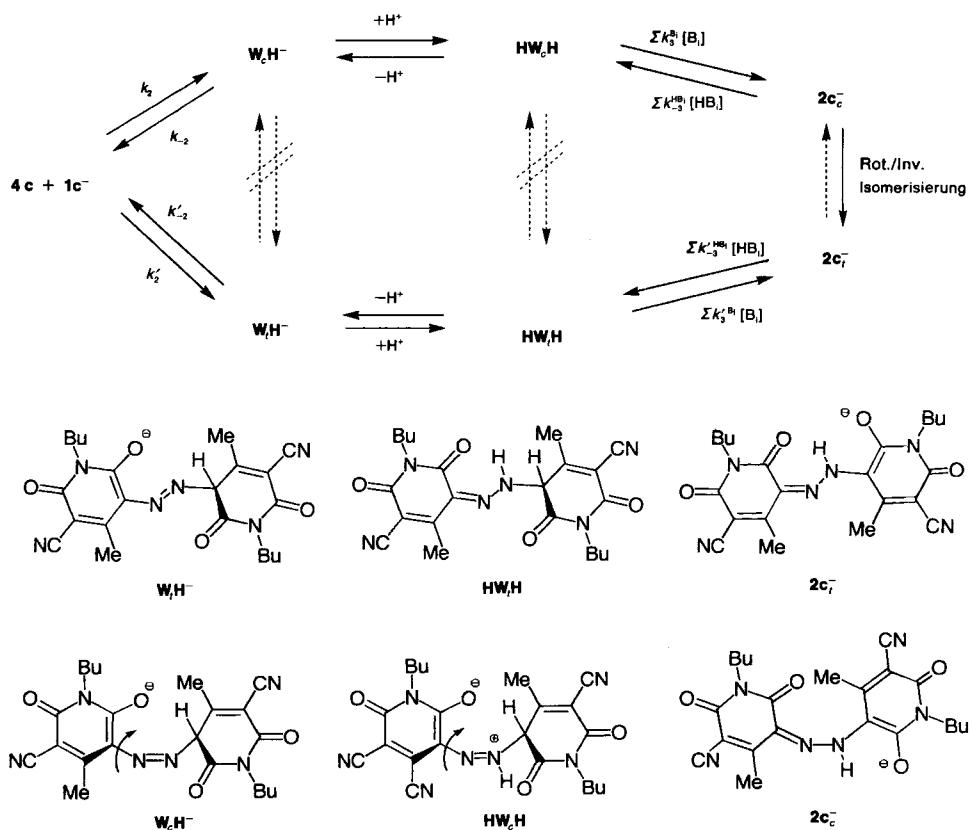
Bei anderen Messungen wurde die Farbsalz-Lösung zu einer Puffer-Lösung *ohne* Kupplungskomponente **1c** zugegeben und die Extinktionsänderung verfolgt. Nach langer Reaktionsdauer wurde ein Endwert von nahezu Null für die Farbsalz-Konzentration erreicht. Auch bei diesen Messungen beobachtete man eine Induktionszeit von mehreren h und dann eine eindeutige Reaktion 1. Ordnung. In *Fig. 9* sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten dieser *retro-Azo-Kupplung*, gemessen mit Farbsalz-Lösung in Puffer-Lösung, zusammengestellt.

Die Messung der Katalyse durch Puffersäure bzw. Pufferbase bei $\text{pH}^* 3,0, 3,3$ und $3,9$ (für Chloroacetat-Puffer) und $5,35$ bzw. $6,1$ (für Acetat-Puffer) ergab für diese Reaktionen sowohl *allgemeine Säure-* als auch *allgemeine Basenkatalyse*.

Die End-Lösung enthielt Diazo-Verbindung, was sich leicht nachweisen liess: Gab man zu der praktisch farblosen Lösung eine gute Kupplungskomponente (z. B. 4,5-Dihydro-3-methyl-1-phenylpyrazol-5(1H)-on), so färbte sich diese nach einiger Zeit tief. Zu

Fig. 9. retro-Azo-Kupplung von $2c$ in Puffer-Lösung

Schema 4



einer weiteren Probe, die bei einem pH* von *ca.* 2 bis auf *ca.* 20% ausgebleicht war, wurde **1c** zugegeben und die Extinktionszunahme gemessen. Es wurde eine End-Extinktion von > 95% der erwarteten Extinktion erreicht. Die Geschwindigkeitskonstante entsprach dem für diesen pH* erwarteten Wert. *Die Gesamtreaktion ist also reversibel!*

Es wird ein Reaktionsmechanismus gemäss *Schema 4* vorgeschlagen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist nicht nur der erste Reaktionsschritt der Azo-Kupplung mit k_2 und k_{-2} , sondern, vor allem bei höheren pH-Werten der Folgeschritt, mit der zusammengesetzten Geschwindigkeitskonstanten k_3 , zum Farbsatz **2c**. Diese Folgereaktion wird als *allgemein säurekatalysiert* gefunden, im Gegensatz dazu wird bei gewissen Azo-Kupplungen *allgemeine Basenkatalyse* postuliert [21]. Auch bei der Azo-Kupplung von Benzoldiazonium-Salz und Citrazinsäure (**1** mit $R^1 = H$, $R^2 = H$ und $R^3 = COOH$) wurde eine solche Basenkatalyse nachgewiesen [22].

Nimmt man entsprechend *Schema 4* ein Protolyse-Gleichgewicht HW_cH/W_cH^- mit einer Protolyse-Konstanten K_{HW_cH} an, so errechnet sich ein Gleichgewichtsanteil an HW_cH gemäss *Gl. 8* und für die nachfolgende Reaktion ergäbe sich dann *Gl. 9*. Bei Annahme einer schnellen Isomerisierung des Farbsalzes kann man das zweite Glied in *Gl. 9* vernachlässigen. Legt man weiterhin das Protolyse-Gleichgewicht gemäss *Gl. 10* zugrunde, so ergibt sich durch Einsetzen von *Gl. 8* in *Gl. 9* und mit *Gl. 10* bei nicht zu kleinem Wert von K_{HW_cH} (d.h. $K_{HW_cH} > [H^+]$) die *Gl. 11*, also eine Säurekatalyse durch $[HB_i]$ für die Folgereaktion HW_cH nach **2c**, übereinstimmend mit dem Experiment. Korrigiert man die Katalyse-Konstanten $k_3^{HB_i}$ entsprechend *Gl. 11*, so findet man die verdeckte *allgemeine Basenkatalyse* mit β *ca.* 0,5–0,6.

$$[HW_cH] = \frac{[HW_cH]_{ges.} [H^+]}{([H^+] + K_{HW_cH})} \quad (8)$$

$$-\frac{d[HW_cH]}{dt} = [HW_cH] \cdot \sum k^{B_i} [B_i] - [2c] \sum k^{HB_i} [HB_i] \quad (9)$$

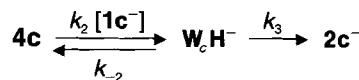
$$[B_i] = \frac{[HB_i] \cdot K_{HB_i}}{[H^+]} \quad (10)$$

$$-\frac{d[HW_cH]}{dt} = \frac{[HW_cH]_{ges.} \cdot \sum k^{B_i} \cdot K_{HB_i}}{K_{HW_cH} [HB_i]} \quad (11)$$

Die Isomerisierung $W_cH^- \rightarrow W_cH$, die *via* Inversion leicht möglich sein sollte, wird durch sterische Hinderung offensichtlich stark gestört, erst für **2c** → **2c**, ist sie leichter möglich. Für die Gegenreaktion, ausgehend vom Farbsalz, kann man dann eine langsame, säurekatalysierte C-Protonierung gefolgt von N–H Deprotonierung und Spaltung in Diazo-Verbindung und Kupplungskomponente annehmen. Der Weg zurück *via trans/cis*-Isomerisierung ist weitaus ungünstiger und wird kaum durchlaufen.

Die *retro*-Azo-Kupplung ist viel langsamer als die Bildung des Farbsalzes (s. *Fig. 8* und die erreichten, nahezu maximalen Farbsalz-Ausbeuten), so dass sich *Schema 4* für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 , k_{-2} und k_3 zu *Schema 5* vereinfachen

Schema 5



$$k_3 = \sum k_3^{\text{HB}_i} [\text{HB}_i], \text{HB}_i = \text{Puffer-Säure, } \mathbf{1c}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{oder protische Lösungsmittel}$$

lässt. Ein deutlicher Fehler sollte sich allerdings im stärker sauren Bereich mit einem Endwert von nur 70 bis 80% ergeben.

Zur Anpassung an das obige Modell wurden alle Messungen der Farbsalz-Bildung, der *retro*-Azo-Kupplung und die Messungen zur *allgemeinen Säure/Base-Katalyse* herangezogen. Die Anpassung wurde nach der Methode der 'kleinsten Fehlerquadratsumme' optimiert. Es wurden die in *Tab. 4* aufgeführten Einzelkonstanten ermittelt. Mit diesen Konstanten konnten die Messungen mit einem mittleren Fehler von $\pm 5\%$ (Standardabweichung) angepasst werden. Die Geschwindigkeitskonstanten k'_2 und k'_{-2} sind nicht zugänglich.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten entsprechend dem Reaktionsmechanismus von Schema 4

Azo-Kupplung	retro-Azo-Kupplung
k_2	$= 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{-2}	$= 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$k_3(\mathbf{1c})$	$= 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_3(\text{ClCH}_2\text{COOH})$	$= 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_3(\text{AcOH})$	$= 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_3(\text{H}_3\text{O}^+)$	$= 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_3(\text{Lsgm.})$	$\leq 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
	$k'_3(\text{ClCH}_2\text{CO}^-)$ $\approx 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$k'_3(\text{AcO}^-)$ $\approx 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$k'_{-3}(\text{ClCH}_2\text{COOH})$ $\approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$k'_{-3}(\text{AcOH})$ $\approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$k'_{-3}(\text{H}_3\text{O}^+)$ $\approx 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt-Nr. 20-29800.90) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Das Azidinium-Salz **3** wurde nach [17] hergestellt, die Pyridinone **1a-n** wurden von *Sandoz AG* und *Ciba-Geigy AG* bezogen und nach Umkristallisieren eingesetzt. Es wurden Puffer-Substanzen und Neutralsalze (KCl) der Fa. *Merck* verwendet. Spektroskopische und kinetische Untersuchungen: In Lsgm. (DMF und MeOH) zur Spektroskopie *UVASOL* der Firma *Merck* und mit bidestilliertem H₂O. pH-Werte: *Digital pH-Meter E 532* der Firma *Metrohm* mit kombinierter Glas-Elektrode *Metrohm 6.0216.100*; pH'-Werte in MeOH/H₂O gemäss $\text{pH}^* = \text{pH}' - 0,16$ [23] korrigiert; Messkette gegen wässr. *NBS*-Standards geeicht. Polarographische Messungen (zur Bestimmung von [M²⁺] bei der Komplex-Bildung): *Metrohm Polarecord 626* mit *VA-Stand 663* nach der Methode *DPP50* ('differential puls polarography'); Konzentrationen $> (2-5) \cdot 10^{-8} \text{ M}$ an Cu²⁺ und Ni²⁺ liessen sich so bestimmen. UV/VIS: *Perkin-Elmer Lambda 5* und *Perkin Elmer Lambda 9* mit thermostatisierbaren Küvettenhaltern.

(2-Amino-3-ethylbenzothiazolium)-5-cyano-3-[2-(5-cyano-1,2,3,6-tetrahydro-1,4-dimethyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden)hydrazino]-1,6-dihydro-1,4-dimethyl-6-oxopyridin-2-olat (**2a**; X⁺ = Kation von **5**). Zu 1 mmol **1a** in 10 ml PrOH werden 0,3 g NaOAc und 0,5 mmol **3** gegeben. Nach 15 min Rühren bei 60° wird abgekühlt und das Salz abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und aus DMF/2M HCl umkristallisiert. Ausbeute 88%. Schmp. 249–251°.

(2-Amino-3-ethylbenzothiazolium)-5-cyano-3-[2-(5-cyano-1-ethyl-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden)hydrazino]-1-ethyl-1,6-dihydro-4-methyl-6-oxopyridin-2-olat (**2b**) und (2-Amino-3-ethylbenzothiazolium)-5-cyano-3-[2-(5-cyano-1-ethyl-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden)hydrazino]-1-ethyl-1,6-dihydro-4-methyl-6-oxopyridin-2-olat (**2c**)

lum)-5-cyano-3-[2-[5-cyano-1-(2-ethylhexyl)-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden]hydrazino]-1-(2-ethylhexyl)-1,6-dihydro-4-methyl-6-oxopyridin-2-olat (2e; X^+ jeweils Kation von 5). Zu 1 mmol 1b oder 1e in 10 ml DMF wird 0,5 mmol 3 gegeben und 2 h bei 0° (\rightarrow 2b) bzw. 9 h bei RT. (\rightarrow 2e) gerührt. Die Salze werden durch Zugabe von H₂O ausgefällt, abfiltriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet bzw. in MeOH umkristallisiert (2b). 2b: Ausbeute 27%, Schmp. 216–218°. 2e: Ausbeute 84%, Schmp. 189–191°.

(2-Amino-3-ethylbenzothiazolium)-1-butyl-3-[2-(1-butyl-5-cyano-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden)hydrazino]-5-cyano-1,6-dihydro-4-methyl-6-oxopyridin-2-olat (2c), (2-Amino-3-ethylbenzothiazolium)-5-cyano-3-[2-(5-cyano-1-dodecyl-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden)hydrazino]-1-dodecyl-1,6-dihydro-4-methyl-6-oxopyridin-2-olat (2d) und (2-Amino-3-ethylbenzothiazolium)-5-cyano-3-[2-[5-cyano-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-1-[3-(1-methylethoxy)propyl]-2,6-dioxopyridin-3-yliden]hydrazino]-1,6-dihydro-4-methyl-1-[3-(1-methylethoxy)propyl]-6-oxopyridin-2-olat (2f; X^+ jeweils Kation von 5). Eine Lsg. von 1 mmol 1c, 1d oder 1f in 3,3 ml Aceton/H₂O 1:1 wird mit NaOAc auf pH 3 gestellt, mit 0,5 mmol 3 versetzt und 4 h bei RT. gerührt. Das Salz wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen und aus EtOH umkristallisiert. 2c: Ausbeute 52%, Schmp. 213–215°. 2d: Ausbeute 85%, Schmp. 208–209°. 2f: Ausbeute 50%, Schmp. 197–198°.

5-Cyano-3-[2-(5-cyano-1-dodecyl-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden)hydrazino]-1-dodecyl-1,6-dihydro-4-methyl-6-oxopyridin-2-ol (2d; $X^+ = H^+$). Eine Lsg. von 1 mmol 1d und 0,5 mmol 3 in 7 ml trockenem EtOH wird 30 min bei RT. gerührt. Durch Zugabe von H₂O wird 2d ausgefällt und abfiltriert. Das Produkt wird in EtOH gelöst und mit H₂O ausgefällt. Ausbeute 83%. Schmp. 164–166°.

Natrium-5-carbamoyl-3-[2-(5-carbamoyl-1-ethyl-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden)hydrazino]-1-ethyl-1,6-dihydro-4-methyl-6-oxopyridin-2-olat (2g; $X^+ = Na^+$). Eine Lsg. von 2 mmol 1g und 1 mmol 3 in 10 ml MeOH/H₂O wird mit 0,4 g Na₂CO₃ auf pH 8 eingestellt und 5 h bei 0° gerührt. Die Lsg. wird mit AcOH auf pH 3 eingestellt und das Salz abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 43%. Schmp. > 310°.

(2-Amino-3-ethylbenzothiazolium)-5-cyano-3-[2-[5-cyano-1,2,3,6-tetrahydro-1-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-2,6-dioxopyridin-3-yliden]hydrazino]-1,6-dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-6-oxopyridin-2-olat (2h; X^+ = Kation von 5). Zu einer Lsg. von 1h und 1 mmol 3 in ca. 15 ml H₂O werden 0,3 g NaOAc gegeben und 16 h bei RT. gerührt. Nach Abfiltrieren und Waschen wird aus MeOH umkristallisiert. Ausbeute 74%. Schmp. 215–217°.

(2-Amino-3-ethylbenzothiazolium)-5-cyano-3-[2-[5-cyano-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-1-[2-(natriosulfonato)-ethyl]-2,6-dioxopyridin-3-yliden]hydrazino]-1,6-dihydro-4-methyl-1-[2-(natriosulfonato)ethyl]-6-oxopyridin-2-olat (2i; X^+ = Kation von 5). Eine Lsg. von 2 mmol 1i und 1 mmol 3 in ca. 15 ml H₂O wird 3 h bei RT. gerührt und 2 h im Kühlschrank stehen gelassen. Abfiltrieren, Waschen und Trocknen ergeben 2i in 32% Ausbeute. Schmp. 228–230°.

Trinatrium-5-carbamoyl-3-[2-[5-carbamoyl-1,2,3,6-tetrahydro-4-methyl-2,6-dioxo-1-(2-sulfonatoethyl)pyridin-3-yliden]hydrazino]-1,6-dihydro-4-methyl-6-oxo-1-(2-sulfonatoethyl)pyridin-2-olat (2k; $X^+ = Na^+$). Eine Lsg. von 2 mmol 1k und 1 mmol 3 in ca. 15 ml H₂O wird 3 h bei 0° gerührt und dann eingedampft. Aufnehmen mit H₂O und Ausfällen mit Aceton, Abfiltrieren und Trocknen ergeben 2k in 69% Ausbeute. Schmp. > 300°.

Tris(2-amino-3-ethylbenzothiazolium)-5-cyano-3-[2-[5-cyano-1,2,3,6-tetrahydro-2,6-dioxo-4-(sulfonatomethyl)pyridin-3-yliden]hydrazino]-1,6-dihydro-6-oxo-4-(sulfonatomethyl)pyridin-2-olat (2l; X^+ = Kation von 5). Eine Lsg. von 2 mmol 1l und 1 mmol 3 in ca. 15 ml H₂O wird 3 h bei 40° gerührt. Abfiltrieren, Waschen, Trocknen und Umkristallisieren aus EtOH ergeben 2l in 9% Ausbeute. Schmp. 255–257°.

Die Verbindungen 2a–l wurden durch Elementaranalyse, ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, (D₆)DMSO) und FAB-MS charakterisiert [2].

pK_a-Werte. Die pK_a-Werte wurden durch spektrophotometrische Messung [24] in Puffer-Lsgn. [25] bestimmt und mittels $pK_a = pH - \log [(E_s - E_{pH})/(E_{pH} - E_0)]$ aus den gemessenen Extinktionen (E_s , E_b und E_{pH} , den Grenzwerten im sauren und basischen und der Extinktion in der Puffer-Lsgn.) berechnet. Es wurden jeweils zwei Messreihen mit 10 Puffer-Lsgn. untersucht und die Extinktionen bei 3 bis 4 Wellenlängen ausgewertet. Die Fehlerbreite der pK-Werte sollte nach Fehlerrechnung $\leq \pm 0,1(3\sigma)$ betragen. Die H_o-Werte für Schwefelsäure wurden Tabellenwerken entnommen, die H_o^{*}-Werte in MeOH/H₂O entstammen [26].

Komplex-Bildungskonstanten. Die Komplex-Bildungskonstanten der Tab. 2 wurden spektrophotometrisch in wässr. gepufferten Lsgn. (Formiat, Acetat und Tris-HCl(Tris(hydroxymethyl)aminomethan-HCl) bestimmt, die Messungen in DMF/H₂O 1:1 (v/v) der Tab. 3 wurden in Acetat-Puffer (0,05M AcOLi/0,05M AcOH) durchgeführt. Zur Auswertung der spektrophotometrischen Messungen wurde ein lineares Gleichungssystem (Gl. 12) zugrundegelegt, und durch Auswertung bei mehreren Wellenlängen (bei bekannten Eichwerten) wurden die Konzentrationen an Farbsalz und Komplex bestimmt. Die Metallsalz-Konzentrationen [M²⁺] wurden, sofern notwendig, polarographisch gemessen (s. Allgemeines). Die Farbsalz-Konzentrationen wurden konstant gehalten ($1,5\text{--}3 \cdot 10^{-5}$ M und [M²⁺] in weitem Bereich variiert ($0,5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-2} M). Weiterhin wurden Messungen bei jeweils gleicher

$$E_{\lambda i} = c_A \cdot \varepsilon_{A, \lambda i} + c_B \cdot \varepsilon_{B, \lambda i} \quad (12)$$

$$K' = \frac{[ML^{(n-2)-}]}{[M^{2+}][LH^{(n-1)-}]} \quad (13)$$



$$K = K' * 10(pK_a - pH) \quad (15)$$

Verhältnis von Farbsalz und Metallsalz und varierter Edukt-Konzentration durchgeführt. Im pH-Bereich der verwendeten Puffer-Lsgn. lag der Ligand als Farbsalz $LH^{(n-1)-}$ vor, so dass aus den Messungen eine pH-abhängige Pseudo-Komplex-Bildungskonstante (Gl. 13) ergibt. Die Konzentration $[LH^{(n-1)-}]$ ergibt sich aus dem Protonen-Gleichgewicht der Gl. 14. Durch Einsetzen in Gl. 13 und mit Gl. 1 erhält man Gl. 15.

Als pK_a -Wert für **2k** (in H_2O) wurde 12,3 gefunden, die pK_a^* -Werte in DMF/H_2O konnten nicht direkt bestimmt werden. Zur pH-Korrektur nach Gl. 15 wurde $\Delta pK_a^* = (pK_a^* - pH^*)$, mit dem verwendeten Acetat-Puffer als Referenz, in DMF/H_2O bestimmt ($\Delta pK_a^* = 4,35$ (**2a**), 4,45 (**2b**), 4,55 (**2e**) und 6,8 (**2k**)). Es wurden jeweils 2 bis 3 Messreihen mit je 10 Einzelmessungen untersucht, so dass der Fehler in $\log K \leq 0,20$ (3σ) sein sollte. Zu allen untersuchten Komplexen wurden die Job-Kurven [13] bestimmt: es wurden (1:1)-Komplexe gefunden.

Kinetische Messungen. Die Messungen wurden in $MeOH/H_2O$ (äquimolar) bei 20° durchgeführt. Die Konzentrationsänderung des Farbsalzes bzw. der Diazo-Verbindung wurde spektrophotometrisch beim Absorptionsmaximum des Farbsalzes **2c** (560 nm) bzw. bei 355–360 nm (Diazo-Verbindung **4c**) gemessen. Die Messlösung wurde in Messkolben vorbereitet, thermostatisiert und dann die Messung durch Zugabe einer konz. Lsg. von Azidinium-Salz oder Diazo-Verbindung (50 μ l zu 3 ml Messlsg. in einer 1-cm-Küvette) gestartet. Es lag dann eine Konzentration von $(3-4) \cdot 10^{-5} M$ an **3** oder **4c** vor, was eine End-Extinktion von ca. 2 bei 560 nm für **2c** ergab. Bei den Messungen der 'Ausbleich-Reaktion' des Farbsalzes in Puffer-Lsg. (mit bzw. ohne Kupplungskomponente) wurde eine Farbsalz-Lsg. gleicher Konzentration benutzt. Die Messzeiten für die Bildung der Diazo-Verbindung lagen bei wenigen min, die Farbsalz-Bildung und die 'Ausbleich-Reaktion' wurden bis zu 200 h verfolgt. Die Konzentration des Edukts **1c** betrug 0,01 M, entsprach also einem ca. 250-fachen Überschuss und wurde somit als konstant angenommen. Die pK_a^* lagen für **1c** bei $2,35 \pm 0,05$ und für **2c** bei $10,85$ und $-1,45 \pm 0,05$ (H_2O). Als Puffersubstanzen wurden HCl (bis $pH^* 2,5$), Chloroacetat ($pK^* ca. 3,7$) und Acetat ($pK^* ca. 5,7$) benutzt, die Ionenstärke von $\mu = 0,10 M$ wurde mit KCl eingestellt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Balli, M. Huys-Francotte, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1679.
- [2] L. Chaquime, Dissertation, Universität Basel, 1992.
- [3] M. Misun, Diplomarbeit, Universität Basel, 1988.
- [4] H. Zollinger, 'Color Chemistry', Verlag Chemie, Weinheim–New York, 1987, Kap. 7.1.
- [5] H. R. Schwander, *Dyes Pigments* **1982**, *3*, 133.
- [6] I. Guareschi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 655; Ger. Offen. 2531035.
- [7] H. Balli, R. Gipp, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 133.
- [8] G. Lamm, Dissertation, Universität Basel, 1969.
- [9] H. Balli, R. Löw, V. Müller, H. Rempfler, A. Sezen-Gezgin, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 97.
- [10] H. Ritter, Dissertation, Universität Basel, 1967.
- [11] J. Kelemen, *Dyes Pigments* **1981**, *2*, 73; J. Kelemen, S. Moss, H. Sauter, T. Winkler, *ibid.* **1982**, *3*, 27; J. Kelemen, G. Kormany, G. Rihs, *ibid.* **1982**, *3*, 249; J. Kelemen, S. Moss, S. Glitsch, *ibid.* **1984**, *5*, 83.
- [12] R. Naef, 'VEPPPM-Quantenchemisches Programm Paket für π -Systeme organischer Moleküle', Ciba-Geigy AG, 1991.
- [13] A. R. Katritzky, J. D. Popp, J. D. Rowe, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 566.
- [14] P. Job, *Ann. Chim.* **1928**, *9*, 113.
- [15] F. A. Snavely, W. C. Fernelius, B. E. Douglas, *J. Dyers Colourists* **1957**, *73*, 491; F. A. Snavely, B. D. Kreeker, C. G. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2337, 4199; F. A. Snavely, D. A. Sweigart, C. H. Yoder, A. Terzin, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1831; F. A. Snavely, C. H. Yoder, *J. Org. Chem.* **1969**, *33*, 513; F. A. Snavely, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1659.
- [16] G. S. C. Manku, R. C. Chadha, N. K. Magar, M. S. Sethi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1091.

- [17] H. Balli, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 647, 11.
- [18] B. Hellrung, Dissertation, Universität Basel, 1969; H. Balli, B. Hellrung, A. Kneubühler-Hof, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 1178.
- [19] B. Hellrung, H. Balli, unveröffentlichte Versuche.
- [20] H. Balli, R. Gipp, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 133.
- [21] H. Szele, H. Zollinger, *Topics Curr. Chem.* **1983**, 112, 1; H. Zollinger, 'Color Chemistry', Verlag Chemie, Weinheim, 1987, S. 85ff.
- [22] J. Horackava, J. Kavalek, J. Kulic, V. Sterba, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1991**, 56, 386.
- [23] W. J. Gelsema, C. L. de Ligny, A. G. Remijnse, H. A. Blijlevens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, 85, 647; W. J. Gelsema, C. L. de Ligny, H. A. Blijlevens, *ibid.* **1967**, 86, 852.
- [24] A. Albert, E. P. Serjeant, 'The Determination of Ionization Constants', Chapman & Hall, London, 1971.
- [25] D. D. Perrin, B. Dempsey, 'Buffers for pH and Metal Ion Control', Chapman & Hall, London, 1974.
- [26] P. Letellier, R. Gaboriaud, R. Schaal, *C. R. Acad. Sci. Sér. C* **1970**, 271, 1208; K. Unverferth, D. Zschiesche, K. Schwetlick, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1971**, 247, 302.