

# Untersuchungen über die Wasserstoffbrücke in *o*-Hydroxyazofarbstoffen

## 4. Mitteilung über Assoziation von Azoverbindungen<sup>1</sup>

Von O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN und H. ZOLLINGER

Protolysengleichgewichte spielen bei Azofarbstoffen eine große Rolle. Einerseits verlangt die Verwendung von Azoverbindungen als Indikatoren eine genaue Kenntnis dieser Gleichgewichte, andererseits beruhen wichtige Echtheitseigenschaften von Azofarbstoffen in ihrer textilen Anwendung auf der Lage solcher Protolysen. Während der mit der Dissoziation oder der Anlagerung eines Protons an Azofarbstoffe in den meisten Fällen verbundene Farbumschlag für die analytische Verwendung notwendig ist, ist in der Färberei von Textilfasern, Kunststoffen und andern Substraten eine Farbänderung, die durch eine Erhöhung oder Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentration hervorgerufen wird, unerwünscht: Die Säure- bzw. Alkaliechtheit des betreffenden Farbstoffes wird dann als gering bezeichnet.

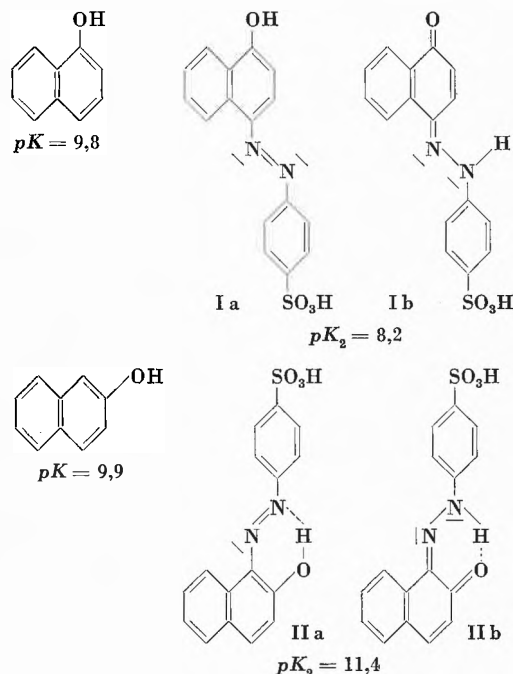
Wir beschäftigen uns im folgenden mit dem Problem des Einflusses intramolekularer Wasserstoffbrücken auf das Protolysengleichgewicht der Hydroxylgruppe in *o*-Hydroxyazofarbstoffen. Die *o*-Hydroxyazogruppierung spielt bekanntlich beim Aufbau von Säure-, Metallkomplex-, Direkt-, Reaktiv- und andern Farbstoffklassen eine dominierende Rolle und kommt auch in Indikatoren, so z. B. bei dem von SCHWARZENBACH<sup>2</sup> für die Komplexometrie eingeführten Eriochromschwarz T, vor.

Wir zeigen in dieser Untersuchung, wie die Wasserstoffbrücke zwischen Hydroxylgruppe und Azostickstoff durch Substituenten in *o*- und *peri*-Stellung sterisch in ihrer Stärke beeinflusst wird.

### 1. Einfluß der Wasserstoffbrücke auf die Dissoziation

Es ist bekannt, daß Phenylazonaphthole vom Typ des Orange I und Orange II als tautomeres Gemisch der Hydrazon- (Ia bzw. IIa) und der Azoform (Ib bzw. IIb) vorliegen. Diesen Tautomeren kommen natürlich diskrete und verschiedene Dissoziationskonstanten zu. Ihr Zusammenhang mit der direkt meßbaren Aciditätskonstanten ist an anderer Stelle ausführlich behandelt worden<sup>1</sup>. Die in dieser Arbeit besprochenen *pK*-Werte entsprechen dieser effektiv gemessenen Konstanten, sind also «Gewichts»-Mittel zwischen *pK*<sub>Azoform</sub> und *pK*<sub>Hydrazonform</sub>. Wir bezeichnen in üblicher Weise die Gleichgewichtskonstanten mit Zahlenindices (*K*<sub>1</sub>, *K*<sub>2</sub>

usw.), die sich auf die erste, zweite (usw.) Konstante mehrbasischer Säuren beziehen.



Nach neueren Untersuchungen<sup>3</sup> kommen dem Phenylazosubstituenten in der Hammettschen Beziehung für substituierte Benzolderivate<sup>4</sup> folgende  $\sigma$ -Werte zu:

$$\begin{aligned}\sigma_m &= +0,27 \\ \sigma_p &= +0,35 \\ \sigma_p^- &= +0,65\end{aligned}$$

Die Phenylazogruppe ist also ein -M-, -I-Substituent, der deshalb induktiv und mesomer acidifizierend wirkt.

Diesen  $\sigma$ -Werten entsprechend ist zu erwarten, daß die Einführung einer Phenylazogruppe in 1- und 2-Naphthol die Dissoziation des phenolischen Wasserstoffes erhöhen sollte. Falls im Grundzustand eine erhöhte mesomere Wechselwirkung zwischen dem Reaktionszentrum (-OH) und dem *p*- bzw. *o*-ständigen -M-Substituenten (-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) zu erwarten ist, entspricht dieser acidifizierende Effekt etwa der Einführung einer Carbonsäureestergruppe ( $\sigma^- = 0,68$ )<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> 3. Mitteilung: H. S. GREEN, F. JONES, M. SYZ und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 386.

<sup>2</sup> C. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 678.

<sup>3</sup> M. SYZ und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 383; vgl. Diss. M. SYZ, ETH 1964.

<sup>4</sup> L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940, S. 186 ff.

<sup>5</sup> A. I. BIGGS und R. A. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1961, 388.

Aus den oben angegebenen  $pK$ -Werten, die wir der Literatur<sup>6</sup> entnommen haben, ergibt sich, daß der  $pK$ -Wert von 1-Naphthol durch die Einführung des 4'-Sulfophenylazoresrestes in 4-Stellung (Orange I) tatsächlich um 1,6  $pK$ -Einheiten sinkt. Wegen seines tiefen  $pK$ -Wertes hat deshalb Orange I nur noch eine geringe technische Bedeutung als Säurefarbstoff: Er ändert bereits bei  $pH$  8,2 seine Farbe. Wollfarbstoffe sollten jedoch ungefähr im Gebiet von  $pH$  2 bis 9, Farbstoffe für Cellulosefasern zwischen etwa  $pH$  4 und 12 keinen Farbumschlag zeigen.

Orange II sollte sich im wesentlichen gleich verhalten. Tatsächlich spaltet dieser Farbstoff aber sein phenolisches Proton erst in einem bedeutend stärker alkalischen Medium ( $pH$  11,4) ab. Das heißt, daß ein an und für sich acidifizierender Substituent scheinbar eine basenverstärkende Gruppe geworden ist. Der Unterschied von drei Zehnerpotenzen zwischen den Aciditätskonstanten von I und II beruht auf dem Einfluß der intramolekularen H-Brücke, welche bei Orange II, nicht aber bei Orange I möglich ist. Derselbe Unterschied von etwa drei Zehnerpotenzen wurde überdies noch bei einer großen Zahl analoger Beispiele gefunden<sup>7</sup> und entspricht einer freien Energie für die H-Brücke von etwa 5 kcal/Mol.

## 2. Sterische Beeinflussung der Wasserstoffbrücke

Durch den Vergleich des  $pK$ -Wertes eines *o*-Phenylazonaphthols mit dem  $pK$ -Wert der entsprechenden *p*-Verbindung läßt sich deshalb die Stärke der Wasserstoffbrücke im *o*-Farbstoff abschätzen. Die Differenz der  $pK$ -Werte ist hier aber kein exaktes quantitatives Maß für den Einfluß der Wasserstoffbrücke, da dabei vorausgesetzt würde, daß induktive, sterische und mesomere Effekte sowie die Lage des eingangs erwähnten Tautomeriegleichgewichtes zwischen Azo- und Hydrazonform in der *o*- und der *p*-Verbindung gleich sind. Dies ist kaum der Fall.

Einer genauen Bestimmung der Wirkung der Wasserstoffbrücke in *o*-Phenylazonaphtholfarbstoffen kommt man näher, wenn man ihre Aciditätskonstanten ( $pK_{Azo}$ ) mit den Konstanten der entsprechenden nicht gekuppelten Naphthole bzw. Naphtholsulfosäuren ( $pK_H$ ) miteinander vergleicht. Die Differenz (1) ist ein relatives Maß für die Stärke der H-Brücke.

$$\Delta pK = pK_{Azo} - pK_H \quad (1)$$

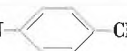
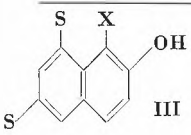
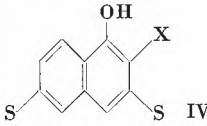
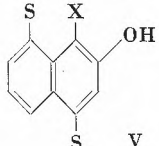
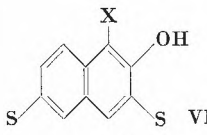
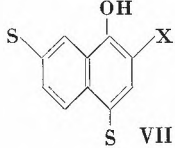
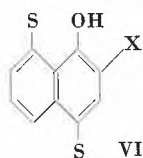
Anhand solcher Differenzwerte haben wir versucht, den Einfluß von Sulfogruppen im Naphthalinring auf die H-Brücke bei *o*-4'-Chlorphenylazo-naphtholmono- und -disulfosäuren zu erfassen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt<sup>8</sup>.

<sup>6</sup> K. H. SLOTTA und W. FRANKE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 64 (1931) 86; J. B. MÜLLER, L. BLANCEY und H. E. FIERZ-DAVID, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2579.

<sup>7</sup> O. A. STAMM, Diss. Universität Basel 1957; A. ZENHÄUSERN, Diss. Universität Basel 1961.

<sup>8</sup> Auszug aus<sup>7</sup> sowie den ETH-Diplomarbeiten von S. FRANKEL und J. M. CASSAL, 1964.

Tabelle 1.  $pK_3$ -Werte von 4'-Chlorphenylazonaphtholdisulfosäuren<sup>a</sup>


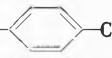
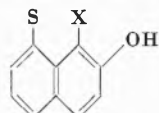
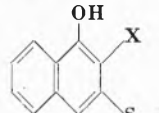
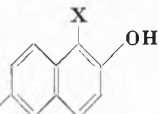
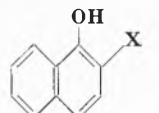
S=SO <sub>3</sub> H	X = -N=N- 	X=H	$\Delta pK$	
	III	11,0	8,7	+2,3
	IV	10,4	8,1	+2,3
	V	10,5	8,7	+1,8
	VI	10,6	9,3	+1,3
	VII	7,2	7,6	-0,4
	VIII	9,4	10,5	-1,1

a) In  $4 \cdot 10^{-5}$  molarer wäßriger Lösung bei  $I = 0,25$  und  $20^\circ C$ ; die durchschnittliche Standardabweichung der  $pK$ -Werte beträgt  $\pm 0,05$ .

Mit Ausnahme der Farbstoffe VII und VIII wird die Acidität der Naphtholdisulfosäuren durch die Einführung der 4'-Chlorphenylazogruppe bei allen angeführten Beispielen erniedrigt, was das Vorliegen starker H-Brücken bestätigt. Bei den Farbstoffen VII und VIII dürfen wir auch noch eine, allerdings weit schwächer ausgebildete H-Brücke annehmen, da die Differenz  $\Delta pK$  (-0,4 bzw. -1,1) geringer ist als bei Orange I (-1,6).

Man erkennt aus Tabelle 1, daß die Differenz  $\Delta pK$  in erster Linie durch den Substituenten beeinflusst wird, welcher sich in bezug auf die Hydroxylgruppe auf der anderen Seite des Arylazoresrestes befindet: Wenn dies eine *o*- oder *peri*-ständige Sulfogruppe ist, beträgt  $\Delta pK$  +1,8 bis 2,3; ein *peri*-ständiges Wasserstoffatom verstärkt die H-Brücke weniger stark ( $\Delta pK = +1,3$  bei Verbindung VI), während ein *o*-ständiges Ring-H nur eine schwache Wirkung hat (Verbindungen VII und VIII). Es ergibt sich also, daß Gruppen mit zunehmendem Volumen, die dem Arylazorest unmittelbar benach-

Tabelle 2.  $pK_2$ -Werte von 4'-Chlorphenylazonaphtholmonosulfosäuren<sup>a</sup>

Konzentration	$4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l			$5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l		
	X = 	X = H	$\Delta pK$	X = 	X = H	$\Delta pK$
XI 	12,1	9,3	+ 2,8	12,4	9,3	+ 3,1
X 	11,3	8,5	+ 2,8	11,4	8,5	+ 2,9
XI 	10,3	8,9	+ 1,4	10,2	8,9	+ 1,3
XII 	7,8	8,0	- 0,2	7,7	8,0	- 0,3

a) Gemessen in wäßriger Lösung bei  $I = 0,25$  und  $20^\circ\text{C}$ ; die durchschnittliche Standardabweichung der  $pK$ -Werte beträgt  $\pm 0,05$ .

bart sind, eine entsprechende sterische Förderung der Chelatbildung zwischen Azostickstoff und Hydroxylgruppe zur Folge haben. Diese Substituenten drängen die Azostickstoffatome etwas auf die Seite der Hydroxylgruppe, wodurch der N-O-Abstand verkürzt und damit die H-Brücke verstärkt wird.

Im Gegensatz dazu haben voluminöse Substituenten auf der Seite der Hydroxylgruppe keinen signifikanten sterischen Einfluß auf die H-Brücke, wie etwa der Vergleich von  $\Delta pK$  der Verbindungen III und IV zeigt, die sich in bezug auf die Nachbarschaft des OH-Restes deutlich unterscheiden. Bei der Verbindung VIII ist sogar nicht ausgeschlossen, daß der im Vergleich zu VII tiefere Wert von  $\Delta pK$  auf eine induktive Schwächung der N...H-O-Brücke durch die *peri*-ständige Sulfo-Gruppe zurückgeführt werden kann.

Die in der Tabelle 2 zusammengestellten  $pK$ -Werte der Naphtholmonosulfosäuren und ihrer entsprechenden 4'-Chlorphenylazoderivate zeigen grundsätzlich das gleiche Verhalten wie die Disulfosäuren. Hier werden die Verhältnisse durch die Farbstoff-Farbstoff-Assoziation kompliziert: Bereits in  $4 \cdot 10^{-5}$  molarer Konzentration sind diese Farbstoffe assoziiert. Wie an anderer Stelle<sup>9, 10</sup> gezeigt, wirkt sich das Assoziationsgleichgewicht auf die Aciditätskonstante von Azoverbindungen aus. Aus diesem Grund haben wir auch in verdünnterer Lösung

( $5 \cdot 10^{-6}$  m) spektrophotometrische  $pK$ -Messungen durchgeführt. In diesem Konzentrationsbereich liegen diese Farbstoffe praktisch ausschließlich in monomolekular disperser Form vor. Die Resultate von Tabelle 2 zeigen, daß auch hier eine Sulfo-Gruppe in *peri*- oder *o*-Stellung zum Azorest (Verbindungen IX und X) die H-Brücke am meisten verstärkt, daß ein *peri*-ständiges aromatisches Wasserstoffatom eine mittlere und ein *o*-ständiges Ring-H die geringste Wirkung auf die H-Brücke hat.

Die sterische Beeinflussung von Wasserstoffbrücken in Azoverbindungen ist bis jetzt noch nie bearbeitet worden. Die von uns verwendete Methode – Bestimmung des Verhältnisses der Aciditätskonstanten der Azoverbindung und des ihr zugrunde liegenden Naphthols – ist hier unseres Wissens ebenfalls zum erstenmal angewandt worden. Hingegen ist die Tatsache, daß die Stärke von Wasserstoffbrücken durch benachbarte Substituenten sterisch beeinflusst wird, in anderen Verbindungsklassen mit anderen Methoden bereits gemessen worden: Auf Grund der Wellenlänge und Breite der OH- bzw. NH-Streckschwingungen im infraroten Spektralbereich haben HUNSBERGER, GUTOWSKY, POWELL, MORIN und BANDURCO<sup>11</sup> sowie BROOKS, EGLINTON und NORMAN<sup>12</sup> an substituierten *o*-Hydroxy-aryl-aldehyden, -ketonen und -carbonsäureestern sowie H. MUSSO<sup>13</sup> an

<sup>9</sup> A. ZENHÄUSERN und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1882.

<sup>10</sup> M. SYZ, Diss. ETH 1964.

<sup>11</sup> I. M. HUNSBERGER, H. S. GUTOWSKY, W. POWELL, L. MORIN und V. BANDURCO, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3294.

<sup>12</sup> C. J. W. BROOKS, G. EGLINTON und J. F. NORMAN, *J. Chem. Soc.* 1961, 661.

<sup>13</sup> H. MUSSO und H. G. MATTHIES, *Chem. Ber.* 94 (1961) 356; H. MUSSO, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1711, 1722.

2,2'-Dihydroxy-diphenylen, *o*-Nitrophenolen und 2,4-Dinitrodiphenylaminen gezeigt, daß hier analoge Effekte auftreten. MUSSO und v. GRUMELIUS<sup>14</sup> haben bei den 2,2'-Dihydroxydiphenylderivaten die Differenz der *pK*-Werte der beiden Hydroxylgruppen als Maß für die Stärke der H-Brücken verwendet. Diese Methode ist mit der von uns verwendeten nicht identisch, aber verwandt.

### Experimenteller Teil

#### Darstellung und Reinigung der Farbstoffe

Die verwendeten Naphthole wurden nach bekannten Methoden<sup>15</sup> mit diazotiertem *p*-Chloranilin zu den Farbstoffen umgesetzt und diese, wenn nötig, durch Aussalzen, isoliert. Zur Reinigung wurden die Farbstoffe umkristallisiert oder umgefällt. Im Falle der 1-(4'-Chlorphenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-4,8-disulfosäure ließ sich auf diese Weise allein kein isomerenfreies Produkt erhalten. Der Farbstoff (80 mg) wurde deshalb an Cellulosepulver (20 g Whatman Standard Grade mit dem Fließmittelsystem *n*-Butanol/Äthanol/Wasser/Ammoniak (125 : 24 : 53,5 : 1,5) chromatographiert. Dabei ließ sich das Nebenprodukt als rascher wandernde Zone vom gewünschten Farbstoff abtrennen.

Der Gehalt an Reinfarbstoff wurde durch Titantitration, die Einheitlichkeit der Verbindungen durch Papierchromatographie in zahlreichen Fließmittelsystemen bestimmt.

#### *pH*-Messungen

Die *pH*-Bestimmungen erfolgten potentiometrisch mit einem Polymetron-*pH*-Meter, Typ 42, bei 20° und mittels Einstab-Glaselektroden-Meßketten (für *pH*-Werte bis 10: Typ M 455/1 für *pH*-Werte über 10: Typ M 405/1 [Meßbereich 0 bis 14] der Firma Polymetron AG). Als Eichpuffer dienten käufliche Lösungen der Firma Polymetron AG mit den *pH*-Werten (bei 20°) von 4,60, 7,00 und 9,18.

#### Bestimmung der *pK*-Werte

Da einerseits potentiometrische Titrations in wäßrigen Systemen bei *pK*-Werten oberhalb 10 infolge der Pufferwirkung der Hydroxyl-Ionen keine auswertbaren Ergebnisse mehr liefern und andererseits unsere Farbstoffe, welche niedrige *pK*-Werte haben, für die potentiometrische *pK*-Bestimmung zu wenig wasserlöslich waren, führten wir die Messungen auf spektrophotometrischem Wege nach dem Prinzip von HAM-

METT und PAUL<sup>16</sup> durch. Dabei wurden die Spektren des 100prozentigen Phenols, des 100prozentigen Phenolats und von zwei bis drei dazwischen liegenden Dissoziationsgraden aufgenommen.

Die im theoretischen Teil angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Berechnungen.

In allen Fällen waren die Spektren durch isosbestische Punkte charakterisiert.

#### Pufferlösungen

Die verwendeten Pufferlösungen sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Die angegebenen Substanzmengen wurden in Wasser gelöst und auf 10 l aufgefüllt. Es wurden reinste Chemikalien und für Puffer oberhalb *pH* 8 CO<sub>2</sub>-freies dest. Wasser verwendet. Mit Ausnahme des zuletzt angeführten Puffers beträgt die Ionenstärke in allen Fällen ~ 0,25.

Tabelle 3. Pufferzusammensetzungen

6,00 g	Essigsäure	21,2 g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
13,61 g	krist. Natriumacetat	8,4 g	NaHCO <sub>3</sub>
189,0 g	KCl	149,0 g	KCl
15,61 g	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	21,2 g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
14,22 g	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	156,0 g	KCl
167,5 g	KCl	5,61 g	KOH
15,6 g	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	178,9 g	KCl
85,2 g	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	56,1 g	KOH
44,7 g	KCl	111,6 g	KCl
33,6 g	NaHCO <sub>3</sub>	140,2 g	KOH
156,0 g	KCl	560,0 g	KOH
76,2 g	Borax (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O)		
141,0 g	KCl		

#### Zusammenfassung

1. Die Aciditätskonstanten der OH-Gruppen einer Reihe von *o*-Arylazonaphtholmono- und -disulfosäuren wurden spektrophotometrisch gemessen.
2. Es kann gezeigt werden, daß die Stärke der Wasserstoffbrücke zwischen OH-Gruppe und Azostickstoffatom durch die Größe von Substituenten am Naphthalinring, die der Azogruppe benachbart sind, beeinflusst wird.

<sup>14</sup> H. MUSSO und S. V. GRUMELIUS, *Chem. Ber.* 92 (1959) 3101.

<sup>15</sup> Vgl. H. E. FIERZ-DAVID und L. BLANGEY, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Wien 1952.

<sup>16</sup> L. P. HAMMETT und M. A. PAUL, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 827.