

Darstellung und Eigenschaften von Azoverbindungen mit funktioneller Karbohydroxamgruppe

R. KARLÍČEK und P. BAŘINA

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Karls-Universität, 501 65 Hradec Králové*

Eingegangen am 25. September 1980

Es werden Synthesen von vier Azofarbstoffen mit funktioneller Karbohydroxamgruppe im Molekül beschrieben, ihre Eigenschaften, spektrophotometrischen Charakteristiken und Reaktionen mit einigen Metallionen angegeben.

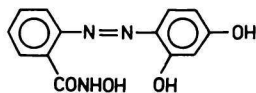
Four azo dyes involving carbohydroxamic functional group in the molecule were prepared; their properties, spectrophotometric characteristics, and reactions with some metal ions were described.

В работе описывается приготовление четырех азокрасителей с карбогидроксамовой функциональной группой. Приводятся их свойства, спектрофотометрические данные и реакции с некоторыми ионами металлов.

Gegenwärtig wird für analytische Zwecke eine große Zahl organischer Reagenzien verwendet, die auf Grund von Farbreaktionen den Nachweis von Ionen oder funktioneller Gruppen und auch ihre Bestimmung ermöglichen. Die Struktur der Moleküle der organischen Reagenzien wird auf verschiedene Weise mit dem Ziel abgeändert, Empfindlichkeit und Selektivität zu erhöhen. Solch eine Möglichkeit der Abänderung ist auch die Einführung einer weiteren Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorgruppe in das Molekül der Verbindung.

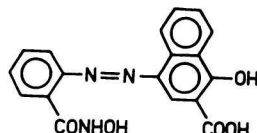
In der analytischen Chemie werden die verschiedenartigsten Azofarbstoffe verwendet, eine Reihe von ihnen sind wichtige Indikatoren [1]. Enthält das Molekül eines Azofarbstoffs neben der Azogruppe eine oder mehrere weitere Donatorgruppen, ist die Möglichkeit einer Chelatbildung gegeben. Dabei üben der Azogruppe benachbarte Gruppen wie z. B. $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, AsO_3H_2 , $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ und andere den größten Einfluß auf die Chelatbildung aus.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung eines Reagens, das die Eigenschaften der Azofarbstoffe und der Hydroxamsäuren verbindet, d. h. die Einführung einer funktionellen Karbohydroxamgruppe in das Molekül des Azofarbstoffs und die Ermittlung seiner Eigenschaften. Es werden folgende, in der Literatur bisher nicht beschriebene Azohydroxamsäuren angeführt:



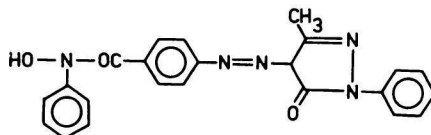
I

2-(2,4-Dihydroxyphenylazo)-
-benzohydroxamsäure



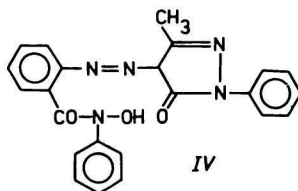
II

2-(3-Karboxy-4-hydroxynaphthylazo)-
benzohydroxamsäure



III

4-(1-Phenyl-3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-4-ylazo)-
-N-phenylbenzohydroxamsäure



IV

2-(1-Phenyl-3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-4-ylazo)-
-N-phenylbenzohydroxamsäure

Experimenteller Teil

Benutzte Chemikalien und Apparate

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon chemisch rein, der Methylester der 2-Aminobenzoesäure (durch Sättigen einer methanolischen Lösung der 2-Aminobenzoesäure mit gasförmigem Chlorwasserstoff hergestellt, Kp. 127°C bei 1600 Pa), N-Phenylhydroxylamin (durch Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub hergestellt, Fp. 81–82°C), die übrigen Chemikalien waren analysenrein.

Registrier-Spektrophotometer Unicam SP 1700, automatischer Titrator SBR-3 (Radiometer), pH-Meter PHM-52 mit kombinierter Elektrode GK 2321 C (Radiometer), die Eichung wurde an einem Satz von Standardpufferlösungen vorgenommen; für die Messung in 50%igem Dioxan wurde die Elektrode 24 Stunden in diesem Medium eingeweicht und die Eichung mit Kaliumhydrogenphthalat pH* 5,78 in 50%igem Dioxan und Natriumtetraborat pH* 11,45 in 50%igem Dioxan [2] durchgeführt.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden am Gerät Unicam SP 1700 bei Reagenzlösungen von einer Konzentration von $\sim 10^{-5}$ mol dm $^{-3}$ so durchgeführt, daß 4 mg des Reagens *I* oder *II* in 1 cm 3 Methanol gelöst und auf 100 cm 3 ergänzt wurden; bei den Reagenzien *III* und *IV* wurde die Messung in 50%igem Dioxan durchgeführt. Die eigentlichen spektrophotometrischen Messungen wurden in 100 cm 3 -Küvetten unter Mischen mit Stickstoffstrom durchgeführt. Ausführliche Messungen ohne Verwendung von Pufferlösungen wurden durch Kombination des Spektrophotometers mit dem pH-Meter PHM-52 und der Kolben-Mikrobürette als Ganzes möglich, was eine kontinuierliche Einstellung des pH-Wertes und eine gleichzeitige Messung der Absorbanz und des pH-Wertes der Lösung ermöglichte [3].

Die Dünnschichtchromatographie wurde auf Silufol-Platten durchgeführt, es wurden 2 μ l der Reagenzlösungen in Benzol aufgetragen, Fließmittel war 1-Butanol—Ammoniak 4 : 1, evt. 1-Propanol—Ammoniak 4 : 1.

Die Bildung gefärbter Produkte der dargestellten Reagenzien mit einigen Metallionen wurde visuell festgestellt, indem 3 cm 3 der Reagenzlösung in ein Reagenzglas abgemessen und 0,5 cm 3 einer 0,01 mol dm $^{-3}$ Perchlorat- bzw. Nitratlösung des entsprechenden Metalls zugegeben wurden. Bei den Reagenzien *I* und *II* wurde eine $2 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$ Lösung in 50%igem Methylalkohol bei den Reagenzien *III* und *IV* in 50%igem Dioxan benutzt.

Darstellung der Reagenzien

Die Synthese der Azohydroxamsäuren *I* und *II* beruht auf einer Reaktion des Esters mit freiem Hydroxylamin in Methylalkohol in Gegenwart von Natriummethylat; die Synthese von *III* und *IV* auf einer Reaktion des Azychlorids des betreffenden Azofarbstoffs mit *N*-Phenylhydroxylamin in Benzol in Gegenwart von Pyridin.

2-(2,4-Dihydroxyphenylazo)-benzohydroxamsäure (I)

7,55 g (0,05 Mol) des Methylesters der 2-Aminobenzoessäure werden in 50 cm 3 H $_2$ O gelöst und unter ständigem Rühren und Abkühlen auf 0°C werden 25 cm 3 Chlorwasserstoffsäure und tropfenweise 3,5 g in 25 cm 3 Wasser aufgelöstes Natriumnitrit zugegeben. Nach 30 min wird diesem Diazotat eine Lösung von 5,5 g (0,05 Mol) Resorzin in 150 cm 3 Natriumhydroxid (2 mol dm $^{-3}$) zutropft. Dann wird die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, der Niederschlag des Methylesters des Azofarbstoffs abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. 8,2 g (0,03 Mol) dieser Azoverbindung werden in einem Gemisch von 60 cm 3 einer 4 mol dm $^{-3}$ methanolischen Lösung des Hydroxylamins und 60 cm 3 des Natriummethylats (1 mol dm $^{-3}$) gelöst. Bei Raumtemperatur wird 5 Tage gemischt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zwecks Reinigung wird von neuem in Hydroxid gelöst und umgefällt. Ausbeute 3,3 g, das sind 24% bezogen auf den Ausgangsester.

Reagens *I* ist eine ziegelrote mikrokristalline Substanz, sehr wenig wasserlöslich, lösbar in Methanol, Chloroform, Dioxan.

2-(3-Karboxy-4-hydroxynaphthylazo)-benzohydroxamsäure (II)

7,55 g (0,05 Mol) des Methylesters der 2-Aminobenzoesäure werden in 50 cm³ Wasser gelöst und unter ständigem Mischen und Kühlen auf 0°C werden 25 cm³ Chlorwasserstoffsäure und tropfenweise 3,5 g in 25 cm³ Wasser gelöstes Natriumnitrit zugegeben. Nach 30 min werden diesem Diazotat bei Raumtemperatur 9,4 g (0,05 Mol) in 150 cm³ Natriumhydroxid (2 mol dm⁻³) aufgelöste 1-Hydroxy-2-naphthalinkarbonsäure zugetropft. Darauf wird die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet. 13,2 g des Methylesters des Azofarbstoffs werden in einem Gemisch von 75 cm³ einer 4 mol dm⁻³ methanolischen Lösung des Hydroxylamins und 75 cm³ des Natriummethylats (1 mol dm⁻³) gelöst. Das Gemisch wird 5 Tage bei Raumtemperatur gemischt, und nach Neutralisation mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und von neuem umgefällt. Ausbeute 5,8 g, das sind 30% bezogen auf den Methylester der 2-Aminobenzoesäure.

Reagens *II* ist eine kaffeebraune mikrokristalline Substanz, sehr wenig lösbar in Wasser, wenig lösbar in Methanol, löslich in Chloroform und Dioxan.

*4-(1-Phenyl-3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-4-ylazo)-
-N-phenylbenzohydroxamsäure (III)*

27,4 g (0,2 Mol) der 4-Aminobenzoesäure werden in 100 cm³ Natriumhydroxid (2 mol dm⁻³) gelöst, und es wird eine Lösung von 13,4 g Natriumnitrit in 50 cm³ Wasser zugegeben. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren und Kühlen auf 0°C zu 200 cm³ einer 18%igen Chlorwassersäure zugetropft. Dem Diazotat werden 25 g Natriumazetat in 100 cm³ Wasser zugegeben, und diese Lösung wird bei Raumtemperatur in dünnem Strahl in eine Lösung von 34,8 g (0,2 Mol) 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in 100 cm³ Natriumhydroxid (2 mol dm⁻³) eingegossen. Der Azofarbstoff wird abfiltriert, gewaschen und bei 60 °C getrocknet; Ausbeute 90 %. 4-(1-Phenyl-3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-4-ylazo)-benzoesäure ist eine orangefarbene mikrokristalline Substanz mit einem Fp. von 284—287°C.

15 g des Azofarbstoffs werden mit 125 g Thionylchlorid auf dem Wasserbad unter dem Rückflußkühler auf 40—50°C erwärmt, nach auflösen des Farbstoffs noch 4—5 Stunden lang und über Nacht stehengelassen. Thionylchlorid wird bei vermindertem Druck abdestilliert, worauf das Azylchlorid des Azofarbstoffs aus dem restlichen Thionylchlorid auskristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt, zweimal mit trockenem Benzol abgespült und aus Benzol umkristallisiert. Die Kristalle werden bei einer Temperatur von weniger als 70°C getrocknet; Ausbeute 70%; Fp. 156—159°C.

3,3 g (0,03 Mol) *N*-Phenylhydroxylamin in 15 cm³ Benzol werden unter Mischen 3,4 g (0,01 Mol) des Azylchlorids des Azofarbstoffs in 400 cm³ Benzol zugegeben; gleichzeitig wird Pyridin (0,9 g) zugetropft. Nach einstündigem Rühren wird das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei eine rote kristalline Substanz ausfällt, die abgesaugt und in 200 cm³ einer wäßrigen Ammoniaklösung gelöst wird. Nach dem Durchfiltrieren wird die

Hydroxamsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden, abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 50%.

Reagens *III* ist eine ockergelbe mikrokristalline Substanz, leicht lösbar in Chloroform, Azeton, Dioxan, unlösbar in Wasser.

*2-(1-Phenyl-3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-4-ylazo)-
-N-phenylbenzohydroxamsäure (IV)*

Der Ausgangsazofarbstoff wird aus 2-Aminobenzoesäure auf gleiche Weise wie beim Reagens *III* dargestellt. 2-(1-Phenyl-3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-4-ylazo)-benzoesäure ist eine orangefarbene mikrokristalline Substanz von Fp. 264—267°C.

15 g des getrockneten Azofarbstoffs werden mit 125 g Thionylchlorid und 75 cm³ Benzol vermischt. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad unter einem Rückflußkühler 4 Stunden lang auf 55°C erwärmt und über Nacht stehengelassen. Das Gemisch wird unter vermindertem Druck eingeeengt, es fallen rote Kristalle des Azychlorids des Azofarbstoffs aus, die aus Benzol umkristallisiert werden. Die Ausbeute des Azychlorids des Azofarbstoffs 55%, Fp. 176—180°C.

Die eigentliche Hydroxamsäure wird aus dem Azychlorid nach dem gleichen Verfahren wie beim Reagens *III* dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Synthese der Reagenzien gingen wir von einem durch *Majumdar* [4] angegebenen synthetischen Verfahren aus. Das Medium des Benzols wurde aus Gründen der guten Löslichkeit des Azychlorids und des inerten Charakters des Lösungsmittels ausgenutzt; 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon wurde für die Kopulation ausgewählt, weil nur ein einziges reines Produkt entsteht. Einige Eigenschaften der dargestellten Reagenzien sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt; in allen Fällen synthetisierten und isolierten wir nach Vergleich der Eigenschaften auch die zugrundeliegenden Azofarbstoffe mit Karboxylgruppe. Die Reinheit wurde dünnschichtchromatographisch kontrolliert, und unter Verwendung des Fließmittelsystems 1-Butanol—Ammoniaklösung erzielten wir sowohl für Farbstoffe mit Karboxylgruppe als auch für Farbstoffe mit Karbohydroxamgruppe scharf umgrenzte Flecken (Abb. 1). Die R_f -Werte der einzelnen Azohydroxamsäuren sind in Tabelle 1 angegeben.

Im pH-Bereich von 2—12 wurden die Absorptionsspektren der Verbindungen gemessen. In allen Fällen weisen die Kurven im sichtbaren Bereich des Spektrums im sauren Medium eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 400 nm auf; bei den Anionen im alkalischen Medium kommt es aber zu einer bathochromen Verschiebung. Einige durch Messung des Reagens *IV* gewonnene Absorptionskurven sind

Tabelle 1

Charakterisierung der dargestellten Azohydroxamsäuren

Verbindung	Summenformel	<i>M</i>	Berechnet/gefunden			Fp. °C	<i>R</i> _f
			% C	% H	% N		
<i>I</i>	<chem>C13H11N3O4</chem>	273,2	57,02	4,06	15,54	190	0,43
			57,14	4,06	15,38	Zersetzung	
<i>II</i>	<chem>C18H13N3O5</chem>	351,3	61,68	3,68	11,65	217—220	0,45
			61,54	3,73	11,96		
<i>III</i>	<chem>C23H11N5O3</chem>	413,4	66,93	5,09	17,00	172—176	0,78
			66,82	4,63	16,94		
<i>IV</i>	<chem>C23H11N5O3</chem>	413,4	65,69	4,95	17,12	165—167	0,87
			66,82	4,63	16,94		

a) Fließmittel 1-Propanol—10% Ammoniaklösung (4 : 1).

Tabelle 2

Spektrophotometrische Charakteristiken der Azohydroxamsäuren

Verbindung	HL		Isosbest. Punkt, nm	L ⁻		p <i>K</i> _a
	$\lambda_{\max}$ nm	ϵ mol ⁻¹ dm ³ cm ⁻¹		$\lambda_{\max}$ nm	ϵ mol ⁻¹ dm ³ cm ⁻¹	
<i>I</i>	405	12 100	—	435	18 300	6,10
<i>II</i>	410	11 400	437	510	17 800	11,7*
<i>III</i>	400	28 030	420	415	22 700	9,92
<i>IV</i>	390	20 650	416	400	15 880	9,27

* Entspricht der Dissoziationskonstante der Phenolgruppe.

in Abb. 2 veranschaulicht. Auch die Tatsache, daß die Absorptionskurven der einzelnen Reagenzien einen isosbestischen Punkt durchlaufen, zeugt von ihrer Reinheit und Stabilität im angegebenen Medium. Der Bereich des Farbübergangs des Reagens *IV* ist am besten aus der Abhängigkeit der Absorbanz der Bande bei 390 nm vom pH sichtbar (Abb. 3), aus welcher die Dissoziationskonstante der entsprechenden funktionellen Karbohydroxamgruppe berechnet wurde.

Die Ergebnisse der Farbreaktionen, die die hergestellten Verbindungen mit einigen Metallionen geben, sind in Tabelle 3 angeführt. Die Kationen Ni(II), Co(II), Zn(II), Al(III), Mn(II), Ti(IV), U(VI), La(III) geben mit den angeführten Reagenzien keine deutlichen Farbreaktionen. Gefärbte Produkte liefern die Reagenzien nur mit Cu(II), Fe(III) und V(V) im Unterschied zu anderen aromatischen

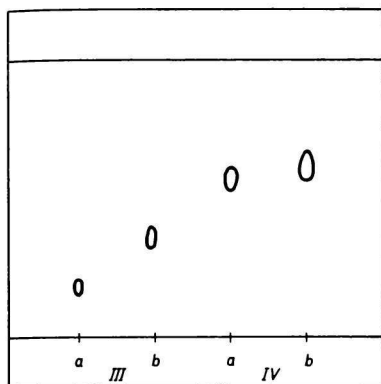


Abb. 1. Chromatogramm der Azokarbon- und Azokarbohydroxamsäuren III und IV.

System 1-Butanol—10% Ammoniak (4 : 1).

a) Azofarbstoff mit Karboxylgruppe; b) Azofarbstoff mit Karbohydroxamgruppe.

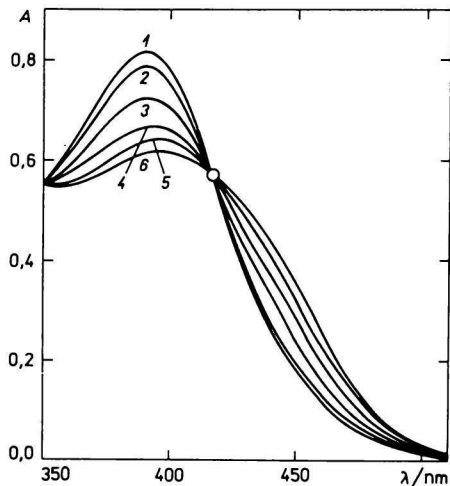


Abb. 2. Absorptionskurven des Reagens IV in Abhängigkeit vom pH.

$c = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $l = 3,48 \text{ cm}$.

1. pH 2—6; 2. 8,15; 3. 8,95; 4. 9,42; 5. 9,61; 6. 10,10—11,2.

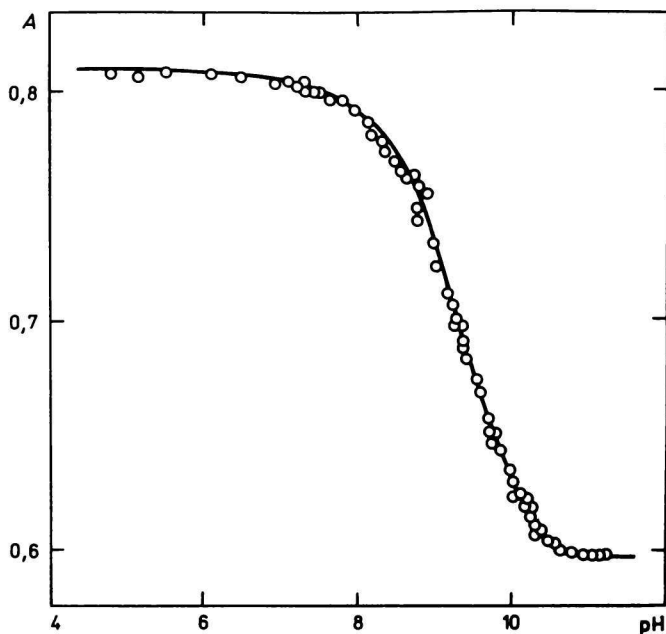


Abb. 3. Kurve der Abhängigkeit der Absorbanz der Lösung des Reagens IV vom pH.

$c = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $l = 3,48 \text{ cm}$; 390 nm.

Tabelle 3

Qualitative Farbreaktionen der Azohydroxamsäuren mit Ionen

Säure	Medium	Cu(II)	Fe(III)	V(V)
<i>I</i>	sauer	<i>a</i>	violett	rotbrauner Niederschlag
	neutral	braun	rotbraun	in CHCl_3 braun
	alkalisch	braun	rotbraun	<i>a</i>
<i>II</i>	sauer	violett	violett	violetter Niederschlag
	neutral	violetter Niederschlag	in CHCl_3 rotviolett	rotbraun
	alkalisch	in CHCl_3 rotviolett violetter Niederschlag	rot	<i>a</i>
<i>III</i>	sauer	gelber Niederschlag	rotviolett	rotviolett
	neutral	in CHCl_3 gelb	rotviolett	rotviolett
	alkalisch	gelber Niederschlag grüner Niederschlag	brauner Niederschlag	<i>a</i>
<i>IV</i>	sauer	gelber Niederschlag	rotbraun	grüner Niederschlag
	neutral	gelber Niederschlag	rotbraun	grüner Niederschlag
	alkalisch	grüner Niederschlag	brauner Niederschlag	<i>a</i>

a) Ohne farbliche Veränderung.

Hydroxamsäuren, die Farbreaktionen mit einer Reihe anderer Ionen geben. Dabei ist die Farbintensität der Reaktionsprodukte mit Fe(III) und V(V) überraschend gering; sie lassen sich in Chloroform ausschütteln, wobei es aber auch zur Ausschüttlung des Reagens kommt.

Literatur

1. Navrátil, O., *Chem. Listy* 60, 451 (1966).
2. Aleksandrov, V. V. und Grineva, N. F., *Zh. Fiz. Khim.* 47, 467 (1973).
3. Karliček, R., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 40, 3825 (1975).
4. Majumdar, A. K., *N-Benzoylphenylhydroxylamine and Its Analogues*. Pergamon Press, Oxford 1972.

Übersetzt von A. Muchová