

The packing of the molecules in the crystal is shown in Fig. 3. A number of short *intra*- and *inter*-molecular distances are summarized in Table 2 and Fig. 3. The final

Table 2. *Short non-bonded interatomic distances in 12,13-dibromopseurotin*

Atom 1	Atom 2	<i>d</i> (Å)	
C(11)—OH	C(6)—O	3.12	} <i>intra</i> - molecular
C(11)—OH	C(12)—Br	3.34	
C(10)—OH	O(1)	2.71	
C(4)—O	C(9)—OH	3.11	
O(1)	C(6)—O	2.86	} <i>inter</i> - molecular
C(9)—OH	C(8)—O	2.66	
C(10)—OH	C(9)—OH	2.96	
C(10)—OH	C(6)—O	2.78	

$\Delta F$ -Fourier map did not give conclusive evidence as to the position of the hydroxyl hydrogen atoms, so that unequivocal assignment of a set of hydrogen bonds was not possible.

#### REFERENCES

- [1] *P. Bloch, Ch. Tamm, P. Bollinger, T. J. Petcher & H. P. Weber*, *Helv.* 59, 133 (1976).  
 [2] *A. J. C. Wilson*, *Nature* 150, 151 (1942).  
 [3] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, p. 149, Kynoch Press, London, 1974.  
 [4] *W. C. Hamilton*, *Acta crystallogr.* 18, 502 (1965).  
 [5] *P. Coppens & W. C. Hamilton*, *Acta crystallogr.* A26, 71 (1971).

## 15. Azidiniumsalze

16. Mitteilung [1]

### Struktur-Reaktivitätsbeziehungen in Serien quartärer N-Heteroaromaten: Kinetik der Reaktion heterocyclischer Azidiniumsalze mit Sulfit-Ionen

von **Bruno Hellrung** und **Heinz Balli**

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannsvorstadt 10/12, CH 4056 Basel

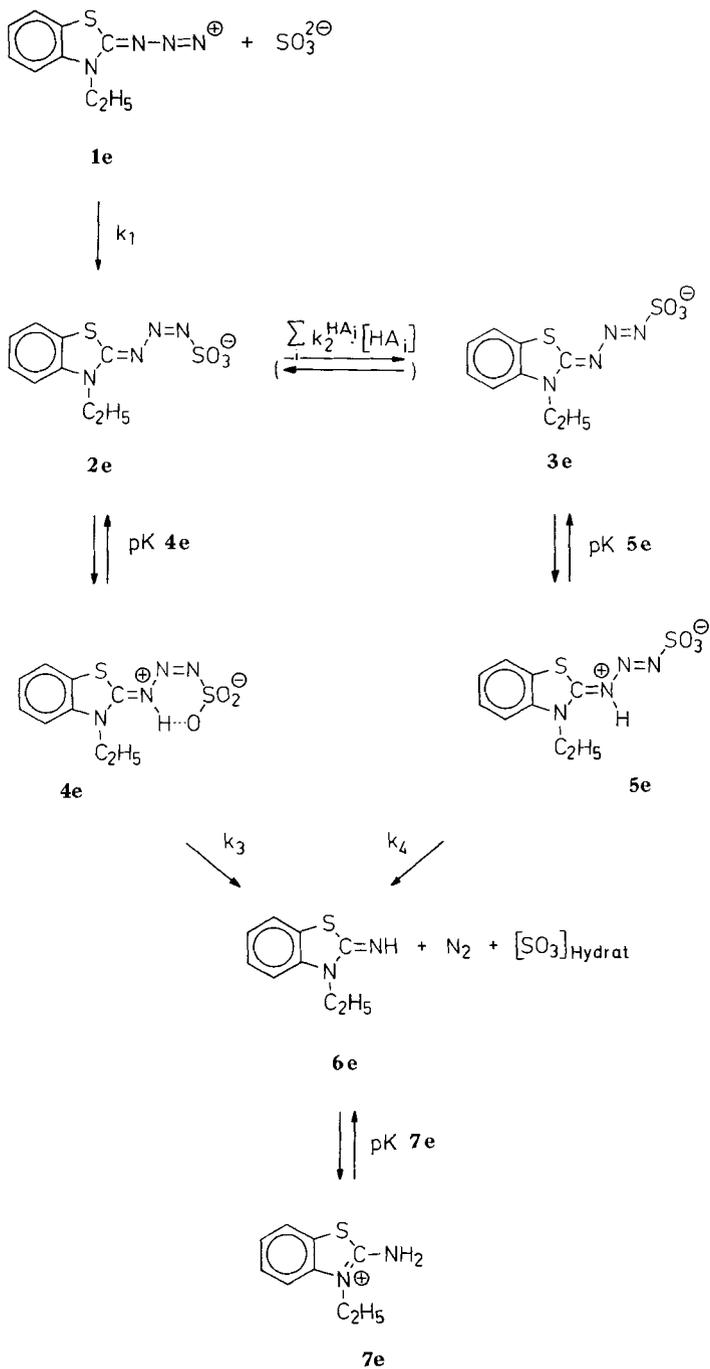
(5. XI. 75)

#### Structure-Reactivity-Relationships in Series of Quaternary Heterocyclic Compounds: Reaction Kinetics of Heterocyclic Azidinium Salts with Sulfite Ions. – Zusammenfassung.

Die Reaktion der Azidiniumsalze **1a–f** mit Sulfit-Ionen, die Isomerisierungs- und Zerfallsreaktion der entstandenen Sulfortriazene **4a–f** und **5a–f** wurden mittels kinetischer Methoden untersucht. Die Säuredissoziationskonstanten der Sulfortriazene **4a–f** und **5a–f** wurden bestimmt und die Geschwindigkeits- und Aciditätskonstanten mit  $\sigma_{\text{Het}}$ -Werten korreliert.

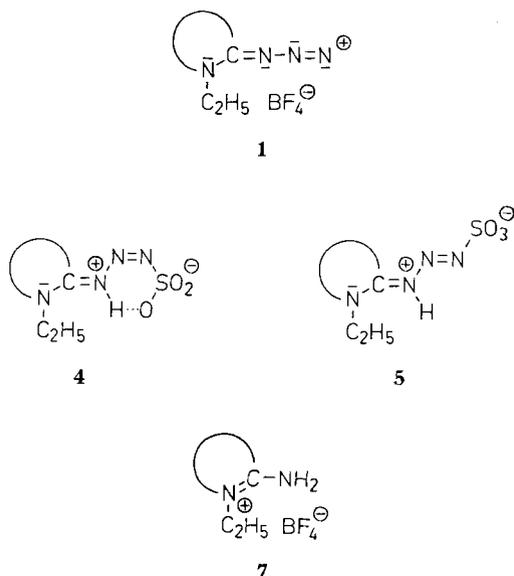
In einer früheren Mitteilung [2] wurde der Mechanismus der Reaktion von 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (**1e**) mit Sulfit-Ionen untersucht. Die Geschwindigkeits- und Säuredissoziationskonstanten sowie die UV.-Spektren der Edukte und Produkte wurden gemessen. Die Reaktion wurde wie im *Schema 1* angegeben interpretiert:

Schema 1

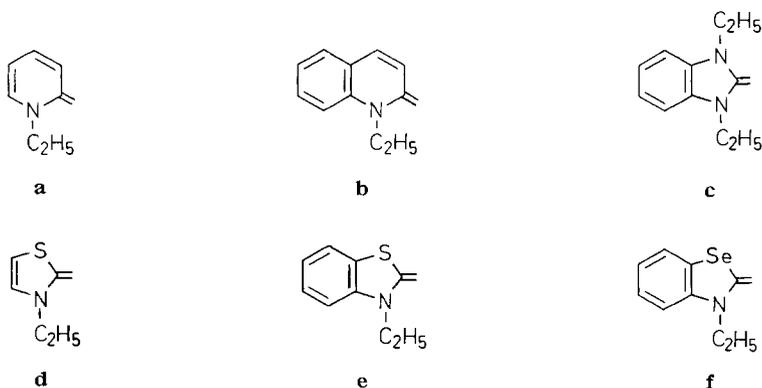


Gleichermassen reagieren die Azidiniumsalze **1a-f** [3] [4] mit dem Sulfit-Ion zu den Sulfotriazenen **4a-f** und **5a-f** sowie den Aminverbindungen **7a-f**. In den folgenden Tabellen 1–3 sind die Messergebnisse zusammengestellt; die Indizes der Konstanten entsprechen denen im *Schema 1*.

Schema 2



Schema 3



In der Fig. 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation  $\log k_1$  gegen die  $\sigma_{\text{Het}}$ -Werte [5] aufgetragen; die Korrelation ist mit  $r = 0,998$  (6 Wertepaare) gut. Dies bestätigt zusammen mit Messungen an anderen Nucleophilen [1] [6] die Brauchbarkeit der  $\sigma_{\text{Het}}$ -Werte.

Tabelle 1. *Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation von Azidiniumsalzen 1a–f mit Sulfid ( $k_1$ ) und der Isomerisation der Produkte 2a–f ( $k_2^{\text{H}_3\text{O}^\oplus} \cdot [\text{H}_3\text{O}^\oplus]$  bzw.  $k_2^{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ ) in wässriger, gepufferter Lösung bei 25° und  $\mu = 0,25$  nach Schema 1*

Azidiniumsalz <b>1</b>	$k_1 \cdot 10^{-3}$ ( $\pm 5\%$ ) [M <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$k_2^{\text{H}_3\text{O}^\oplus} \cdot [\text{H}_3\text{O}^\oplus]$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2^{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^3$ [s <sup>-1</sup> ]
<b>1a</b> 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat	0,11	a)	a)
<b>1b</b> 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-tetrafluorborat	0,50	$5 \cdot 10^6 \cdot 10^{-\text{pH}}$	9,6
<b>1c</b> 1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluorborat	2,70	$3 \cdot 10^7 \cdot 10^{-\text{pH}}$	15
<b>1d</b> 2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat	9,0	$2,4 \cdot 10^5 \cdot 10^{-\text{pH}}$	1,3
<b>1e</b> 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat [2]	56,0	$1,6 \cdot 10^3 \cdot 10^{-\text{pH}}$	0,44
<b>1f</b> 2-Azido-3-äthyl-benzselenazolium-tetrafluorborat	36,0	$8 \cdot 10^2 \cdot 10^{-\text{pH}}$	0,022

a) Die Isomerisierung ist nicht unabhängig messbar!

Tabelle 2. *Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der Zwischenprodukte 4a–f und 5a–f ( $k_3$  und  $k_4$ ) in wässriger, gepufferter Lösung bei 25° und  $\mu = 0,25$  nach Schema 1*

Verbindungen <b>4a–f</b> bzw. <b>5a–f</b>	$k_3$ ( $\pm 10\%$ ) [s <sup>-1</sup> ]	$k_4$ ( $\pm 10\%$ ) [s <sup>-1</sup> ]
<b>a</b> 3-(1-Äthyl-1,2-dihydro-pyridin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	0,50	0,35
<b>b</b> 3-(1-Äthyl-1,2-dihydro-chinolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	3,5	2
<b>c</b> 3-(1,3-Diäthyl-benzimidazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	400	63
<b>d</b> 3-(3-Äthyl-thiazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	35	9
<b>e</b> 3-(3-Äthyl-benzthiazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure [2]	120	2,5
<b>f</b> 3-(3-Äthyl-benzselenazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	140	1,5

Die Fig. 2 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen  $\log k_3$  und  $\sigma_{\text{Het}}$ -Werten; bei geringer Elektrophilie des quartären Heterocyclus ist  $k_3$  nur wenig grösser als  $k_4$ . Erst bei den Heterocyclen grösserer Elektrophilie (Thiazolin, Benzthiazolin und Benzselenazolin) macht sich die kleinere Reaktivität der *trans*-Isomeren **5d, e, f** gegenüber den *cis*-Isomeren **4d, e, f** deutlich bemerkbar. Ähnliche Unterschiede der Reaktivität von Stereoisomeren werden bei Zersetzungsreaktionen von aromatischen

Tabelle 3. Säuredissoziationskonstanten der Zwischenprodukte **4a-f** und **5a-f** sowie der Endprodukte **7a-f** für die Reaktion der Azidiniumsalze **1a-f** mit Sulfid-Ionen in gepufferter, wässriger Lösung bei 25° und  $\mu = 0,25$  nach Schema 1

Verbindungen <b>4a-f</b> , <b>5a-f</b>	$pK_4 (\pm 0,1)$	$pK_5 (\pm 0,1)$	$pK_7 [5]$ ( $\mu = 0$ )
<b>a</b> 3-(1-Äthyl-1,2-dihydro-pyridin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	3,0	3,4	13,13
<b>b</b> 3-(1-Äthyl-1,2-dihydro-chinolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	ca. 4,6	2,35	11,87
<b>c</b> 3-(1,3-Diäthyl-benzimidazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	ca. 4,9	2,05	10,80
<b>d</b> 3-(3-Äthyl-thiazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	3,6	0,85	9,45
<b>e</b> 3-(3-Äthyl-benzthiazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure [2]	2,5	ca. 0	8,21
<b>f</b> 3-(3-Äthyl-benzselenazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure	2,4	ca. -0,1	8,15

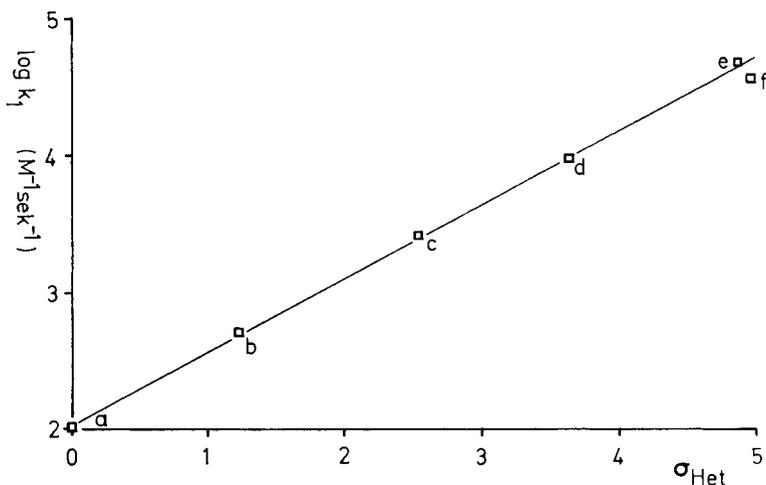


Fig. 1. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Assoziation von Azidinium-Ionen **1** mit Sulfid-Ionen (nach Tab. 1) mit  $\sigma_{\text{Het}}$ -Werten [5]

Diazoverbindungen [7] und auch bei der Hydrolyse von N-Methyl-phenylacetimid [8] gefunden. Die grosse Abweichung der Werte für die Isomeren der 3-(1,3-Diäthyl-benzimidazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure **4c/5c** ist leicht zu verstehen, da sich durch die beträchtliche sterische Hinderung der Äthylgruppen keine koplanare, resonanzstabilisierte Struktur ausbilden kann. Der Kurvenverlauf von  $\log k_4$  gegen  $\sigma_{\text{Het}}$  ist nach dem einfachen *Kinetikschema 4a* [2] kaum zu deuten.

Besser lassen sich die Zusammenhänge durch das komplexere *Kinetikschema 4b* beschreiben. Eine experimentelle Unterscheidung der beiden Schemata ist im untersuchten pH-Bereich schwierig.

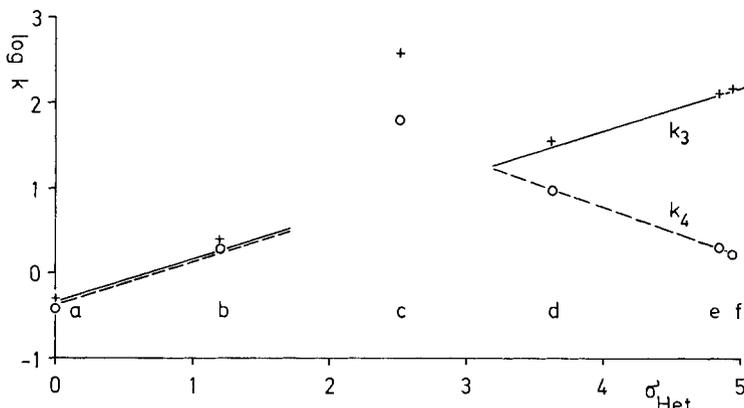
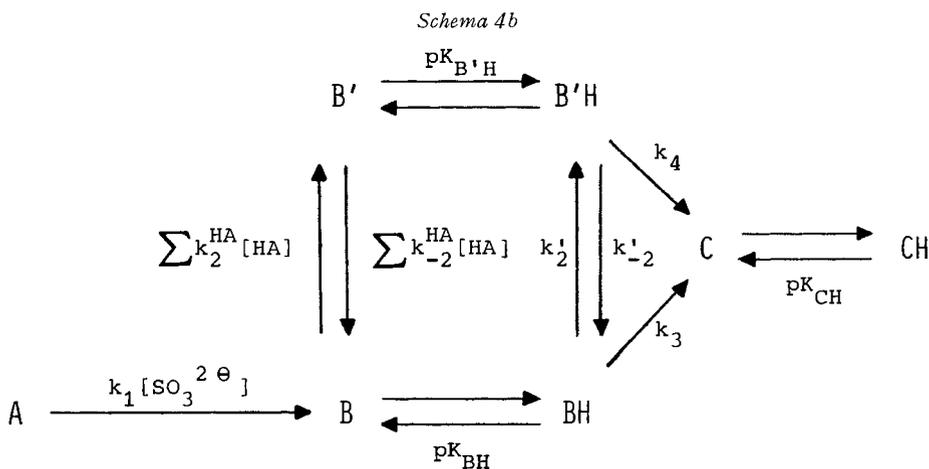
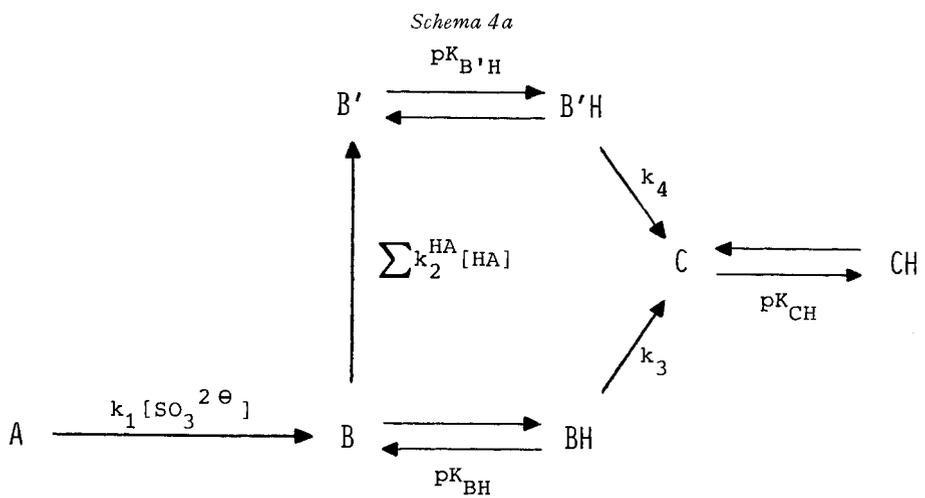


Fig. 2. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  und  $k_4$  der Zersetzung von 4 und 5 (nach Tab. 2) mit  $\sigma_{\text{Het}}$ -Werten



Bei  $k_3 \gg k_4$  und  $(K_{B'H} > K_{BH}) \ll 1$  lässt sich aus dem *Schema 4b* in 1. Näherung ableiten:

für die Isomerisierung von B (bei Vernachlässigung der reversiblen Reaktion):

$$k_{\text{beob}} \approx \Sigma k_2^{\text{HA}} [\text{HA}] + k'_2 (1 + K_{\text{BH}} / [\text{H}_3\text{O}^\oplus])^{-1}; \quad (1)$$

für den Zerfall von B:

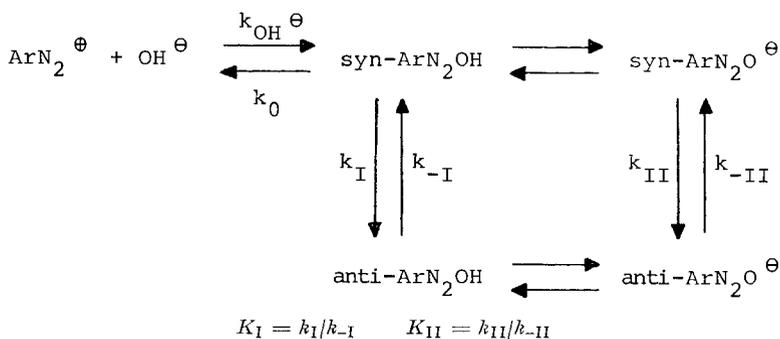
$$k_{\text{beob}} \approx k_3 (1 + K_{\text{BH}} / [\text{H}_3\text{O}^\oplus])^{-1}; \quad (2)$$

für den Zerfall von B':

$$k_{\text{beob}} \approx (k + k'_{-2}) (1 + K_{B'H} / [\text{H}_3\text{O}^\oplus])^{-1} + \Sigma k_{-2}^{\text{HA}} [\text{HA}]. \quad (3)$$

Vergleichbare Messungen finden sich in den gut untersuchten *syn-anti*-Aryldiazohydroxid(-diazotat)-Gleichgewichten (siehe *Schema 5*) [9] [10]:

*Schema 5*



Es wird für Ar = 2,6-Dichlor-4-nitrobenzol gefunden ( $20^\circ$ ,  $\mu = 0,5$  in Wasser) [9]:

$$k_{\text{I}} = 0,13 \text{ s}^{-1} \quad k_{-\text{I}} = 0,064 \text{ s}^{-1} \quad K_{\text{I}} = 2,1,$$

$$k_{\text{II}} = 0,0055 \text{ s}^{-1} \quad k_{-\text{II}} = 0,00183 \text{ s}^{-1} \quad K_{\text{II}} = 3,0.$$

Man erkennt daraus:  $k_{\text{I}} \gg k_{\text{II}}$  und  $K_{\text{I}} \approx K_{\text{II}}$ .

Überträgt man die obigen Ergebnisse sinngemäss auf die vorliegenden Messungen und setzt für die Isomerisierungsreaktion (1) im pH-Bereich  $\text{pH} > \text{p}K_{\text{BH}}$ :

$$k_{\text{beob}} = k'_2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^\oplus] / K_{\text{BH}}$$

für die Zerfallsreaktion von B' (3) (unter der Annahme  $k'_2 > k_4$ )

$$k_{\text{beob}} = k'_{-2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^\oplus] / K_{B'H},$$

so erhält man (nach Tab. 1–3):

Verbindung <b>2b</b>	$K'_2 = k'_2 / k'_{-2} = 56$	$k'_2 = 112 \text{ s}^{-1}$
<b>2d</b>	6,7	$60,7 \text{ s}^{-1}$
<b>2e</b>	2,5	$5,1 \text{ s}^{-1}$
<b>2f</b>	2,1	$3,2 \text{ s}^{-1}$

Man findet hier eine deutliche Korrelation zwischen  $K'_2$  (bzw.  $k'_2$ ) und Substituenteneffekten ( $\log K'_2 \sim \sigma_{\text{Het}}$ ;  $r = 0,999$ ;  $\rho = -0,375$ ). Auch für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]$  zeigt sich diese Tendenz.

Das *Kinetikschema 4b* kann somit die gefundenen Zusammenhänge und Geschwindigkeitskonstanten widerspruchsfrei deuten.

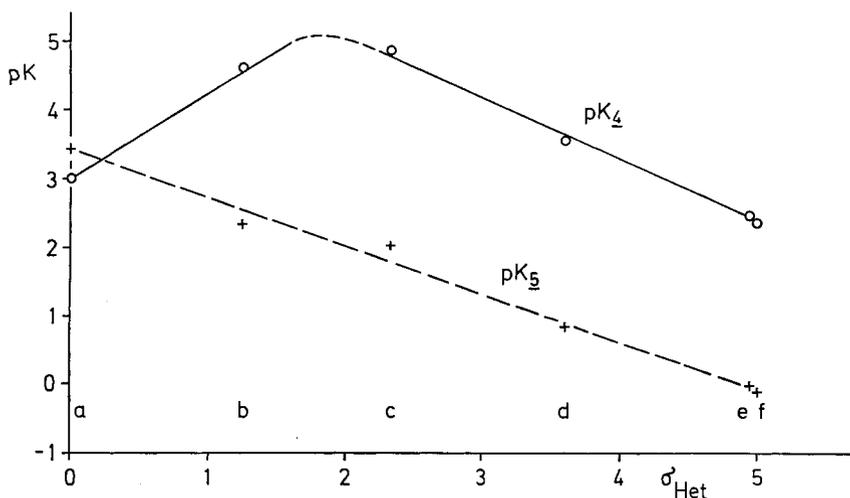


Fig. 3. Vergleich der Säuredissoziationskonstanten  $pK_4$  und  $pK_5$  der Zwischenprodukte **4** und **5** (nach Tab. 3) mit  $\sigma_{\text{Het}}$ -Werten

Abschliessend sind in der Fig. 3 die Säuredissoziationskonstanten  $pK_4$  und  $pK_5$  den  $\sigma_{\text{Het}}$ -Werten<sup>1)</sup> gegenübergestellt.

Zwischen  $pK_5$  und  $\sigma_{\text{Het}}$  findet man den erwarteten linearen Zusammenhang ( $r = 0,995$ ;  $\rho = 0,70$ ), dagegen *nicht* zwischen  $pK_4$  und den Heterocyclenkonstanten. Letzteres hängt vermutlich mit der Struktur von **4** (Wasserstoffbrückenbindung) und dem möglichen Auftreten von H-Brücken-Tautomeren – vergleichbar mit den Ergebnissen bei der Azo-Hydraxon-Tautomerie von Hydroxy-azo-aryl-Verbindungen [11] – zusammen.

### Experimenteller Teil

Die untersuchten Azidiniumsalze wurden nach [3] und [4] hergestellt. Puffersubstanzen, Neutralsalze, die verwendeten Messgeräte und -verfahren sowie die Auswertungsmethoden sind in [2] beschrieben.

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 15. Mitt.: B. Hellrung & H. Balli, *Helv.* 58, 605 (1975).
- [2] B. Hellrung & H. Balli, *Helv.* 58, 596 (1975).
- [3] H. Balli & F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 1 (1961).
- [4] R. Löw, Dissertation Basel 1971.
- [5] H. Balli, B. Hellrung & H. Hinsken, *Helv.* 57, 1174 (1974).
- [6] H. Balli, B. Hellrung & A. Kneubühler-Hof, *Helv.* 57, 1178 (1974).

<sup>1)</sup>  $\sigma_{\text{Het}} = pK_{7a} - pK_{7a-f}$  nach [5].

- [7] *H. J. Opgenorik & Ch. Rüchardt*, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1333; *W. J. Boyle, T. J. Broxton & J. F. Bunnett*, Chem. Commun. 1971, 1469; *Ch. Rüchardt & E. Merz*, Tetrahedron Letters 1964, 2431; *J. Brokken-Zijp & H. v. d. Bogaert*, Tetrahedron 29, 4169 (1973).
- [8] *A. C. Satterthwait & W. P. Jencks*, J. Amer. chem. Soc. 96, 7045 (1974).
- [9] *O. Macháčková & V. Štěrba*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 37, 3313 (1972).
- [10] *J. Jahelka, O. Macháčková, V. Štěrba & K. Valter*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 38, 3290 (1973); *J. S. Littler*, Trans. Faraday Soc. 59, 2296 (1963); *E. S. Lewis & H. Suhr*, J. Amer. chem. Soc. 80, 1367 (1958).
- [11] *P. Juvvik & B. Sundby*, Acta chem. scand. 27, 1645 (1973); *J. Schreiber & M. Večevá*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 34, 2145 (1969); *J. Socha & M. Večevá*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 34, 3740 (1969); *J. Socha, J. Horšká & M. Večevá*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 34, 2982 (1969); *J. Schreiber, J. Socha & K. Rothschein*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 35, 857 (1970); *K. Kalfus, J. Socha & M. Večevá*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 39, 257 (1974); *G. Klopman & N. Doddapaneni*, J. phys. Chemistry 78, 1825 (1974).

## 16. Azidiniumsalze

### 17. Mitteilung [1]

## Azidiniumsalze und Triazatrimethincyanine substituierter Benzimidazole

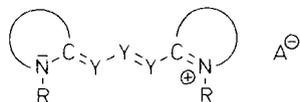
von **Heinz Balli** und **Rudolf Maul**<sup>1)</sup>

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannsvorstadt 10/12, CH-4056 Basel  
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

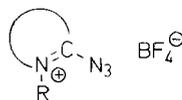
(5. XI. 75)

**Azidinium Salts and Triazatrimethincyanines of Substituted Benzimidazoles.** – *Zusammenfassung.* 1-Äthyl-2-chlor-5-X-benzimidazole (X = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, CF<sub>3</sub>, Cl, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>) werden hergestellt und durch Triäthylxonium-tetrafluoroborat in 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborate übergeführt, die in Methanol mit Natriumazid eine nukleophile Substitution zu 1,3-Diäthyl-2-azido-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroboraten erfahren. Letztere werden durch Natriumazid in Dimethylformamid in Bis-(1,3-diäthyl-5-X-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluoroborate umgewandelt. UV./VIS.-Daten der Farbsalze in Methanol werden diskutiert.

**Einleitung und Problemstellung.** – Während Trimethincyanine **1** (Y = CH) wegen ihrer Bedeutung als Sensibilisierungsfarbstoffe eine umfassende Bearbeitung erfahren haben [3], blieb das Interesse an ihren Azaanalogen, den Triazatrimethincyaninen **1** (Y = N), wohl aus Mangel an geeigneten Synthesewegen beschränkt [3–6].



**1** Y = CH  
 Y = N



**2**

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation *R. Maul* [2].