

## Ionisationskonstanten von 5- und 6-substituierten Benzothiazolonen

Von

**Antonina Antonova und Dimitar Simov**

Chemische Fakultät der Universität Sofia,  
Lehrstuhl für Organische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Oktober 1975;  
in endgültiger Form am 6. August 1976)

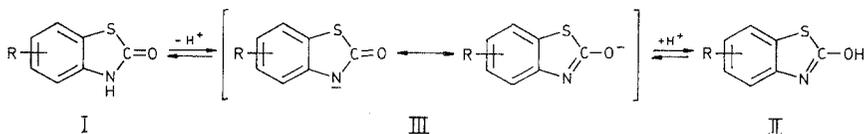
### *Ionization Constants of 5- and 6-substituted Benzothiazolones*

In the present work the ionization constants of benzothiazolone and its 5- and 6-substituted derivatives in 20 volume % ethanol are determined spectrophotometrically. The influence of the polar effects of the substituents on the ionization of the benzothiazolone is due mainly to the induction effect, confirmed by the correlation between the experimental  $pK_a$  values and the Taft  $\sigma^\circ$ -constants of the substituents.

Die Benzothiazolone gehören zu den Verbindungen, die eine prototrope Tautomerie aufweisen<sup>1-4</sup>.

Das Anion III entsteht durch Ablösung eines Protons des heterocyclischen Kerns in basischer Lösung. Die Elektronenspektrumbänder des Benzothiazolons und seiner 5- und 6-substituierten Abkömmlinge sind in basischer Lösung in den längerwelligen Bereich verschoben, was das Vorhandensein des Anions bestätigt<sup>5</sup>. Dieser Effekt wird im Spektrum des 3-Methylbenzothiazolons nicht beobachtet, bei dem die Ionisationsmöglichkeit ausgeschlossen ist.

Schema 1

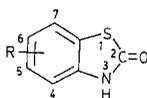


Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist Bestimmung der Ionisationskonstanten und des Einflusses der Substituenten im Benzolkern auf den Ionisationsgrad des Benzothiazolons und Klärung der Übertragungs-

weise dieses Einflusses durch Anwendung der Methode der Korrelationsanalyse.

Die Ionisationskonstanten des Benzothiazolons und seiner 5- und 6-substituierten Abkömmlinge sind in Tab. 1 angegeben; sie sind Ergebnis der statistischen Behandlung von 7 Messungen mit ausgewählter Sicherheit  $\alpha = 0,95^6$ .

Tabelle 1. Ionisationskonstanten von Benzothiazolonen



Lfd. Nr.	R	$pK_a$	$\lambda_a$ (nm)	$\sigma^{o7,10,11}$	$\sigma^{8,10,11}$
1	6-NO <sub>2</sub>	7,35 ± 0,03	384	0,82	0,778
2	5-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,80 ± 0,03	310	*	0,55 <sup>9</sup> , **
3	5-Cl	8,58 ± 0,02	305	0,37	0,373
4	6-Cl	8,68 ± 0,02	308	0,27	0,227
5	6-Br	8,68 ± 0,02	268	0,26	0,232
6	5-OCH <sub>3</sub>	9,16 ± 0,03	259	0,06	0,115
7	H	9,35 ± 0,02	296	0	0
8	6-OCH <sub>3</sub>	9,48 ± 0,03	262	— 0,12	— 0,268
9	6-CH <sub>3</sub>	9,63 ± 0,02	302	— 0,15	— 0,170

\* In der Korrelation mit  $\sigma^o$  fehlt das Benzothiazolon-5-dimethylsulfonamid, da wir keine Daten für  $\sigma_m^o$  zur Verfügung haben.

\*\* Für die Substitutionskonstante der SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe wurde der Wert der entsprechenden Konstante der SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-Gruppe angenommen.

Um zu prüfen, welcher der Polaritätseffekte — der induktive oder der Konjugationseffekt — stärker den Ionisierungsgrad der Verbindungen beeinflusst, wurde die Korrelationsanalyse angewendet. Dabei werden folgende Faktoren berücksichtigt: Bei der Lactam—Lactim-Tautomerie ist das Gleichgewicht fast vollkommen nach der Lactamform verschoben, da sie die schwächere Säure ist<sup>12</sup>; die Dipolmomente<sup>1, 2</sup> und die Infrarotspektren<sup>1</sup> zeigen, daß in nichtpolaren Lösungsmitteln das Benzothiazolon vorwiegend in der Form I vorliegt; die Elektronenspektren von Benzothiazolon und 3-Methylbenzothiazolon in 20 Vol% Äthanol sind identisch<sup>5, 13</sup>; es ist festgestellt, daß die effektiven Ionisationskonstanten von Säuren, die Tautomerie aufweisen, die Gleichung von *Hammitt* nur dann befolgen, wenn das Gleichgewicht zu einem großen Grade nach einer der Formen verschoben ist<sup>14</sup>.

Angesichts der angeführten Tatsachen nehmen wir an, daß in 20 Vol% Äthanol die Benzothiazolone hauptsächlich in ihrer Lactamform vorhanden sind, d. h., das Reaktionszentrum ist das Stickstoffatom des heterocyclischen Kerns.

Die Korrelation zwischen den experimentell erhaltenen  $pK_a$ -Werten von Benzothiazolon und den entsprechenden Konstanten der Substi-

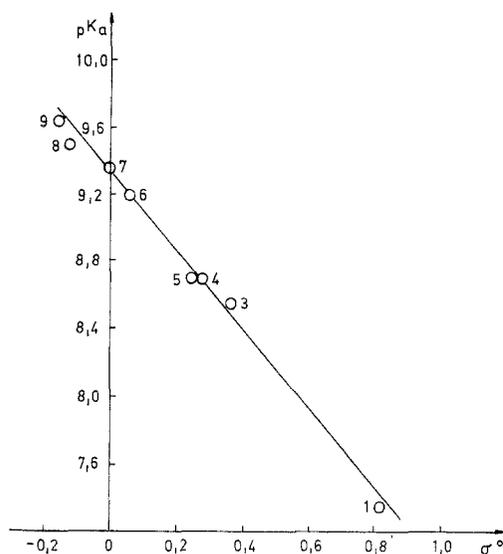


Abb. 1

tuenten, bearbeitet nach der Methode der kleinsten Quadrate, befolgt die Gleichung von *Hammett* und führt zu den folgenden Ergebnissen (Tab. 1 und 2):

Tabelle 2. Korrelationsparameter

$\sigma$ -Konstanten	$r$	$\rho$	$S$	$-\lg K_a$
$\sigma^\circ$ ( <i>Taft</i> )	0,995	— 2,287	0,081	9,30
$\sigma$ ( <i>McDaniel</i> und <i>Brown</i> )	0,972	— 1,577	0,475	9,06

Die Korrelation zwischen den  $pK_a$ -Werten und der Substituenten-Konstante von *Taft* ( $\sigma^\circ$ ) wird mit dem Korrelationskoeffizienten 0,995 charakterisiert.

Das weist darauf hin, daß bei Übertragung des Einflusses der Substi-

tuenten auf den Ionisationsgrad des Benzothiazolons der induktive Effekt über den Konjugationseffekt dominiert.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit  $pK_a/\sigma^\circ$ , die der folgenden Korrelationsgleichung entspricht:

$$pK_a = 9,30 - 2,287 \sigma^\circ \pm 0,081.$$

Die Ionisationskonstanten der Benzothiazolone sind höher als die der entsprechenden Benzoxazolone im gleichen Lösungsmittel<sup>15</sup>. Die Ersetzung des Sauerstoffatoms des heterocyclischen Kerns durch ein Schwefelatom führt zur Erniedrigung der Säureeigenschaften der Benzazole.

### Experimenteller Teil

Die Benzothiazolone wurden nach <sup>5</sup> hergestellt und durch Rekristallisation bis zum konstanten Schmelzpunkt gereinigt. Ihre Reinheit wurde durch Dünnschichtchromatographie bestätigt. Da die untersuchten Verbindungen sich in Wasser nicht lösen, wurden ihre Ionisationskonstanten in 20 Vol% Äthanol<sup>6</sup> spektrophotometrisch bestimmt. Die Lösungskonzentrationen lagen in den Grenzen  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $6 \cdot 10^{-4}$  gMol/l.

Die für die Bestimmung der analytischen Wellenlänge notwendigen Elektronenspektren sind mit Specord UV-VIS-Spektrophotometer aufgenommen. Die für die Berechnung der Konstanten erforderliche optische Dichte wurde mit dem Spektrophotometer SF-4 gemessen. Die pH-Werte der Lösungen wurden mit Präzisions-pH-Meter Radelkis OP-205, kalibriert nach Standardpuffern mit pH 6,88 und 9,22, bei Zimmertemp. ( $20^\circ \pm 1$ ) bestimmt. Die Ionenstärke wurde mit  $\text{NaClO}_4$  konstant ( $0,1 N$ ) gehalten.

Wir danken Frau *L. Simeonova* für die geleistete technische Hilfe.

### Literatur

- <sup>1</sup> *V. N. Vasileva* und *E. N. Guryanova*, Zh. Fis. Khim. **28**, 1319 (1954); Chem. Abstr. **50**, 307 g (1956).
- <sup>2</sup> *V. A. Granzhan*, *N. A. Poznanskaya*, *N. I. Shvetsov-Shilovskii*, *S. N. Laktionova* und *M. I. Kolesnik*, Zh. Fis. Khim. **45**, 1 (1971); Chem. Abstr. **75**, 5045b (1971).
- <sup>3</sup> *H. Zinner* und *W. Nimmich*, J. prakt. Chem. [4] **14**, 139 (1961).
- <sup>4</sup> *N. A. Vorontsova*, *N. L. Poznanskaya*, *O. N. Vlasov* und *N. I. Shevtsov-Shilovskii*, Reakts. Sposobnost Org. Soedin. **7**, 665 (1968); Chem. Abstr. **70**, 77164j (1969).
- <sup>5</sup> *D. Simov* und *A. Antonova*, God. Sofii. Univ. (In press).
- <sup>6</sup> *A. Albert* und *E. Sergeant*, Ionization Constants of Acids and Bases, S. 64, 165. Moskva-Leningrad: Khimia. 1964.
- <sup>7</sup> *R. W. Taft*, J. Phys. Chem. **64**, 1805 (1960).
- <sup>8</sup> *D. H. McDaniel* und *H. C. Brown*, J. Org. Chem. **23**, 420 (1958).
- <sup>9</sup> *H. Zollinger* und *C. Wittwer*, Helv. Chim. Acta **39**, 347 (1955).
- <sup>10</sup> *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry, S. 458. Moskva: Mir. 1972.

- <sup>11</sup> *V. A. Palm*, Osnovi kolichestvenoi teorii organicheskikh reakzii, S. 150. Leningrad: Khimia. 1967.
- <sup>12</sup> *V. A. Palm*, Vvedenie v teoreticheskuyu organicheskuyu khimiyu, S. 276. Moskva: Vishaya Shkola. 1974.
- <sup>13</sup> *R. Hunter* und *E. Parker*, J. Chem. Soc. **1935**, 1755.
- <sup>14</sup> *M. I. Kabachnik*, *T. A. Mastryukova*, *A. E. Shipov* und *T. A. Melentyeva*, Tetrahedron **9**, 10 (1960).
- <sup>15</sup> *V. Kalcheva*, *R. Doycheva*, *V. Angelova* und *D. Simov*, Compt. rend. Acad. bulg. Sci. **26**, 1493 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. A. Antonova*  
*Faculty of Chemistry*  
*1, Anton Ivanov Blvd.*  
*BG-1126 Sofia*  
*Bulgarien*