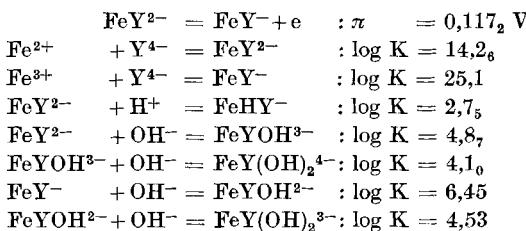


Zusammenfassung.

Im pH-Gebiet 2 bis 10 wurde das Redoxpotential Ferro/Ferri bei Anwesenheit verschiedener Mengen Äthylendiamin-tetraacetat gemessen. Um die Resultate zu verstehen, wurde auch das Verhalten des reinen Ferrokomplexes und dasjenige des reinen Ferrikomplexes bei Zugabe von HCl bzw. KOH untersucht. Dabei gelangten wir zur Kenntnis der formalen Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen:



Y^{4-} steht für das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure. Sämtliche Gleichgewichtskonstanten sind Konzentrationskonstanten und gelten für ein Lösungsmittel der ionalen Stärke 0,1 (KCl) und eine Temperatur von 20°C .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

66. Zur Kenntnis der Kupplungsreaktion.

III. Säurestärke und Kupplungsmechanismus von Dioxy-naphtalin-sulfosäuren¹⁾

von Hch. Zollinger und W. Büchler.

(30. I. 51.)

1. Messung der Dissoziationskonstanten.

Wir haben vor kurzem über die Kupplung von Diazoverbindungen mit der 2,8-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure (Dioxy-G-Säure) berichtet¹⁾. Es ging daraus hervor, dass die Reaktion in 1-Stellung bevorzugt ist. Dies konnte durch eine sterische Hinderung, welche die Sulfogruppe auf die Kupplung in der 7-Stellung ausübt, erklärt werden. Es wurde ferner die Vermutung ausgesprochen, dass ausserdem der Dissoziationsgrad der beiden Hydroxyle mit dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten im Zusammenhang steht. Im fol-

¹⁾ II. Mitteilung: Hch. Zollinger, Helv. 33, 538 (1950).

genden wird über die Beziehung zwischen Säurestärke der OH-Gruppe und Kupplung bei der Dioxy-G-Säure sowie drei weiteren Dioxy-säuren¹⁾, der 2,3,6- und 1,8,4-Dioxy-naphthalin-sulfosäure (sogenannte Dioxy-R- bzw. Dioxy-S-Säure) und der 1,8,3,6-Dioxy-naphthalin-disulfosäure (Chromotropsäure) berichtet. Die potentiometrisch bestimmten Dissoziationskonstanten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Dissoziationskonstanten in Wasser bei 20°.

	pK ₂	pK ₃	pK ₄
2,8-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure (Dioxy-G-Säure) . . .	8,61	10,21	
2,3-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure (Dioxy-R-Säure) . . .	8,24	12,13	
1,8-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure (Dioxy-S-Säure) . . .	5,33	>12,70 ²⁾	
1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure)		5,53	>12,75 ²⁾

Auf Grund dieser Messungen kann nicht über die Zugehörigkeit der beiden Werte zu den einzelnen Hydroxylgruppen entschieden werden. Beim Vergleich mit den Konstanten der Monooxysäuren³⁾ lässt sich dies leicht ermitteln: 1,3-Monooxysäure ist saurer als die 2,6-Säure, 2,8,6-Toluolsulfoxy-naphthol-sulfosäure saurer als das 8,2,6-Isomere, also gehört in der Dioxy-G-Säure der pK-Wert 8,61 zur OH-Gruppe in 8-Stellung und pK₃ (= 10,21) zur 2-Stellung. Aus dem Vergleich der stärker sauren 1,4-Säure mit der 1,5-Säure ergibt sich, dass in der Dioxy-S-Säure dasjenige Hydroxyl mehr dissoziiert ist, welches am gleichen Ring wie der Sulforest steht. Da die Werte für 2,6- und 2,7-Säure nur wenig voneinander differieren (innerhalb der Fehlergrenze), kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob in der Dioxy-R-Säure die in 2-Stellung befindliche OH-Gruppe wirklich die saurere ist. Unter Berücksichtigung der von uns früher behandelten Wirkungsmöglichkeiten des Sulfosäurerestes darf dies jedoch angenommen werden. Bei der symmetrisch gebauten Chromotropsäure sind die beiden Hydroxyle natürlich gleichwertig.

¹⁾ Dioxy-naphthalin-sulfosäuren werden im folgenden als Dioxsäuren, Monooxy-naphthalin-sulfosäuren als Monooxysäuren bezeichnet.

²⁾ Nachschrift bei der Korrektur: Die potentiometrische Titrationskurve der beiden 1,8-Dioxy-säuren zeigt nach der Zugabe von 2 Äquivalenten NaOH keinen deutlichen Sprung mehr. Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach (Universität Zürich) machte uns ver dankenswerterweise darauf aufmerksam, dass dies darauf schliessen lässt, dass bei pH 12—13 das 2. Proton noch nicht abgespalten worden ist. Seine spektrometrischen Bestimmungen an der Chromotropsäure ergeben ein pK₄ von ca. 15,8. Dieser Wert ändert jedoch an den in der vorliegenden und der folgenden Abhandlung gezogenen Folgerungen nichts; er verdeutlicht sogar dieselben noch wesentlich (H-Brücken!).

³⁾ Vgl. Hch. Zollinger & W. Büchler, Helv. **33**, 2002 (1950), im folgenden als loc. cit. I bezeichnet.

2. Diskussion der gemessenen Dissoziationskonstanten.

Bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Monooxysäuren wurden die Effekte, welche eine Sulfogruppe auf die Säurestärke der Naphtole ausübt, bereits eingehend behandelt¹⁾. Hier soll deshalb nur noch auf einige Besonderheiten der Dioxysäuren, insbesondere auf die Differenz der pK-Werte gegenüber konstitutionell vergleichbaren Monooxysäuren²⁾, auf den Unterschied der Stärke der beiden Hydroxyle in den Dioxysäuren und die daraus gefolgerten Schlüsse hingewiesen werden.

Die schwächer sauren Hydroxyle der Dioxysäuren zeigen durchwegs höhere pK-Werte (d. h. sie sind weniger sauer) als die Hydroxylgruppen der vergleichbaren Monooxysäuren (Tab. 2, Kolonne III).

Tabelle 2.

Vergleiche der Dissoziationskonstanten von Dioxy- und Monooxysäuren.

	I pK ₃ –pK ₂ ³⁾	II pK' ₂ –pK ₂	III pK ₃ –pK'' ₂
2,8-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure (Dioxy-G-Säure)	1,6	0,1	1,1
2,3-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure (Dioxy-R-Säure)	3,9	0,9	2,9
1,8-Dioxy-naphtalin-4-sulfosäure (Dioxy-S-Säure)	7,4	2,9	3,7
1,8-Dioxy-naphtalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure)	7,2	⁴⁾	⁴⁾

pK₂, pK₃: Konstanten der Dioxysäuren (vgl. Tabelle 1 dieser Arbeit).
 pK₂' : Konstante der vergleichbaren Monooxysäure mit gleicher Stellung von OH- und Sulfogruppe wie das saurere Hydroxyl der entsprechenden Dioxysäure.
 pK''₂ : Konstante der vergleichbaren Monooxysäure mit gleicher Stellung von OH- und Sulfogruppe wie das weniger saure Hydroxyl der entsprechenden Dioxysäure.
 Werte für pK'₂ und pK''₂ vgl. loc. cit. I, Tabelle 1.

Diese Beobachtung erklärt sich ohne weiteres aus dem elektrostatischen Effekt⁵⁾, den die erste, bereits dissoziierte Hydroxylgruppe aus-

¹⁾ Loc. cit. I.

²⁾ Unter den „vergleichbaren Monooxysäuren“ verstehen wir diejenigen, bei denen die Stellung von OH- und Sulfogruppe am Naphtalinkern dieselbe ist wie in der entsprechenden Dioxysäure; z. B. bei der Dioxy-G-Säure einerseits die 1,3-Monooxysäure, wenn das Hydroxyl in 8 der Dioxysäure behandelt, anderseits die 2,6-Säure, wenn die β-ständige OH-Gruppe der Dioxy-G-Säure diskutiert wird.

³⁾ Bei der Chromotropsäure pK₄–pK₃.

⁴⁾ Die Konstanten der Chromotropsäure als Disulfosäure dürfen nicht mit solchen von Monooxy-monosulfosäuren verglichen werden.

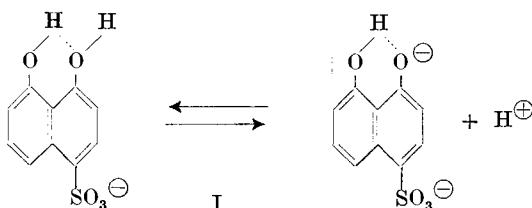
⁵⁾ Über den elektrostatischen Effekt vgl. loc. cit. I, S. 2005. Wir möchten an dieser Stelle noch nachtragen, dass G. Schwarzenbach & H. Egli bereits 1934 (Helv. 17, 1187) einen Ansatz entwickelt haben, der die von uns „Ladungs- bzw. Dipoleffekt“ genannten elektrostatischen Kräfte gleichzeitig erfasst.

übt: Die Dioxsäuren enthalten im Moment der Dissoziation des Protons des zweiten Hydroxyls eine negative Elementarladung mehr als die Monooxysäuren. Dass die Differenz $pK_3 - pK_2''$ nicht bei allen 3 Dioxsäuren gleich gross ist, beruht in erster Linie auf dem Abstand der Ladungen: Die Distanz vom Sauerstoffatom der 1. (dissozierten) Hydroxylgruppe zum Proton des 2. OH-Restes beträgt in der Dioxy-G-Säure ca. 5,8 Å, in der Dioxy-R-Säure 3,4 Å und bei den Peridioxysäuren nur rund 2,7 Å (vgl. loc. cit. I, Fig. 1).

Sehr interessant ist der überaus saure Charakter des 1. Hydroxylrestes bei den beiden Peridioxysäuren, was auch in den Differenzen I und II der Tabelle 2 zum Ausdruck kommt¹⁾. Ihre Dissoziationskonstanten sind rund tausendmal grösser als diejenigen vergleichbarer Monooxysäuren ($pK_2' - pK_2 = 2,9$ bei Dioxy-S-Säure). Bei der Dioxy-R-Säure kann ebenfalls eine, wenn auch nur etwa achtfache Verstärkung gegenüber der 2,6-Monooxysäure festgestellt werden. Im Gegensatz dazu stimmt die 1. OH-Konstante der Dioxy-G-Säure mit derjenigen der vergleichbaren 1,3-Säure fast überein.

Die grössere Differenz der beiden Werte für die Dissoziation der 1. und 2. Hydroxylgruppe ($pK_3 - pK_2$, Kolonne I) in der Dioxy-R-Säure gegenüber der Dioxy-G-Säure beruht wohl grösstenteils auf dem unterschiedlichen Abstand zwischen den beiden Hydroxylen: In der Dioxy-R-Säure kommt der Ladungseffekt als schwächende Komponente für die 2. Hydroxylgruppe stärker zur Geltung. Dass hingegen in den Peridioxysäuren diese Differenz im Vergleich zur Dioxy-R-Säure nochmals um mehr als 3 Zehnerpotenzen grösser ist, kann keinesfalls ausschliesslich auf den Ladungseffekt zurückgeführt werden, da die Abstände zwischen den Hydroxylen, wie erwähnt, hier nur noch wenig geringer sind als in der Dioxy-R-Säure.

Wir führen diese abnormal hohen Differenzen I und II in den Perisäuren auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden OH-Gruppen zurück. Aus drei Ringkohlenstoffatomen, den beiden Sauerstoff- und einem Wasserstoffatom bildet sich ein Chelatsechsring. Das „überzählige“ 2. Proton dissoziiert leicht weg (I). Eine



¹⁾ In den ersten Patenten, welche die Herstellung und die Eigenschaften dieser Säuren beschreiben (DRP. 67563, Frdl. 3, 460, MLB Höchst und DRP. 67829, Frdl. 3, 447, Bayer), wird bereits auf die grosse Säurestärke der einen Hydroxylgruppe hingewiesen.

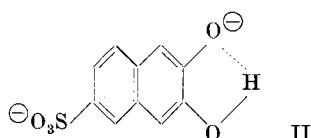
²⁾ Über die Schwierigkeiten dieser Frage vgl. loc. cit. I, S. 2007–2008.

halbquantitative Berechnung der grossen Beweglichkeit (d. h. Acidität) dieses Protons lässt sich auf elektrostatischer Grundlage geben. Da dabei das Problem der „effektiven“ Dielektrizitätskonstanten²⁾ eine entscheidende Rolle spielt, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Eine ähnliche Wirkung von Wasserstoffbrücken ist ja bei der Salicylsäure bekannt¹⁾. Die Differenz $pK_3 - pK_2$ wurde auch schon bei anderen Verbindungen zum Nachweis von Wasserstoffbrücken herangezogen²⁾.

Die räumlichen Verhältnisse in den Perisäuren entsprechen den Bedingungen, die für die Bildung innermolekularer Wasserstoffbindungen in aromatischen Verbindungen als günstig erkannt worden sind³⁾: Sechsatomiger und möglichst wenig flexibler Chelatring, Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen von 2,5–2,8 Å (Dioxy-Säure ca. 2,6 Å).

Auch in der Dioxy-R-Säure würde dieser Abstand (ca. 2,8 Å) eine derartige Wasserstoffbrücke formell gerade noch ermöglichen (II). Da die Säureverstärkung gegenüber der vergleichbaren Monooxysäure ($pK_2' - pK_2$) hier jedoch hundertmal geringer ist als bei den Perisäuren, kann diese Brücke nur sehr schwach sein. Ob dies darauf beruht, dass der Chelatring in diesem Fall nur aus fünf Atomen besteht, oder ob dies an der 2,3-Stellung liegt, möchten wir vorläufig nicht entscheiden.



Letzteres stände im Einklang mit Beobachtungen von verschiedener Seite, wonach sich die 2,3-Stellung im Naphtalin ganz anders verhält als eine o-Stellung im Benzol oder die 1,2-Naphtalinstellung. So enthält bekanntlich z. B. 1,2- und 2,1-Benzolazo-oxynaphthalin eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Hydroxyl und einem Azostickstoffatom⁴⁾, die sehr wahrscheinlich für die geringe Löslichkeit in wässriger Lauge, für das Absorptionsspektrum und andere Effekte verantwortlich ist. Im Gegensatz dazu ist 2,3-Benzolazo-oxy-naphtalin in Lauge gut löslich und hat ein Spektrum, das viel mehr demjenigen des 2-Benzolazo-naphtalins gleicht als dem der 2,1- oder 1,2-Azo-oxy-naphtalins⁵⁾, was auf das Fehlen einer starken Wasserstoffbindung schliessen lässt.

¹⁾ Vgl. z. B. G. E. K. Branch & D. L. Yabroff, Am. Soc. **56**, 2568 (1934); W. Baker, Nature **137**, 236 (1936); H. O. Jenkins, Nature **151**, 561 (1943).

²⁾ Vgl. G. Schwarzenbach & H. Ackermann, Helv. **32**, 1682 (1949).

³⁾ Vgl. z. B. H. Hoyer, Z. El. Ch. **49**, 97 (1943); L. Hunter, Ann. Repts. Progress Chem. **43**, 141 (1946); P. Rumpf, Bull. (5) **15**, 211 (1948); G. W. Wheland, Advanced Organic Chemistry S. 52, New York 1949.

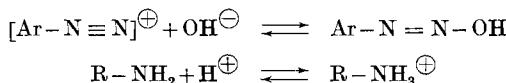
⁴⁾ S. B. Hendricks, O. R. Wulf, G. E. Hilbert & U. Liddel, Am. Soc. **58**, 1991 (1936).

⁵⁾ Vgl. E. Merian, Diss. ETH Zürich, 1949, S. 34ff.

Diese sowie andere Untersuchungen von 2,3-substituierten Naphthalinen¹⁾ beziehen sich jedoch nur auf sechsatomige Chelatringe und dürfen deshalb nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse in der Dioxy-R-Säure (Fünfring) übertragen werden. Beim 2,3-Dioxy-antrachinon konnte H. Hoyer²⁾ nachweisen, dass ebenfalls keine Chelierung erfolgt. Wie erwähnt kann u. E. beim heutigen Stand der Kenntnisse über Wasserstoffbrücken nicht entschieden werden, ob der Fünfring, die 2,3-Stellung oder andere Effekte die Entstehung einer ausgeprägten Chelierung in der Dioxy-R-Säure verhindern. Aus dem gleichen Grunde scheint es uns verfrüht, eine eingehendere theoretische Erklärung über Ursache und Mechanismus der Wasserstoffbindung in den Peridioxysäuren geben zu wollen. Auf die Frage, ob in der Dioxy-S- und der Chromotropsäure Enole von β -Diketonen vorliegen, wird in der folgenden Abhandlung in anderem Zusammenhang eingegangen.

3. Kupplungsmechanismus bei Dioxy-naphthalin-sulfosäuren.

R. Wistar & P. D. Bartlett³⁾ haben die Kupplung von Diazo-verbündungen mit Naphthylaminsulfosäuren reaktionskinetisch untersucht. Sie gehen davon aus, dass beide Reaktionskomponenten zu einem Säure-Basen-Gleichgewicht befähigt sind:



Daraus ergeben sich folgende 4 Möglichkeiten für die Kupplungsreaktion:

- I. Diazohydroxyd + Ammonium-Ion.
- II. Diazonium-Ion + Amin.
- III. Diazonium-Ion + Ammonium-Ion.
- IV. Diazohydroxyd + Amin.

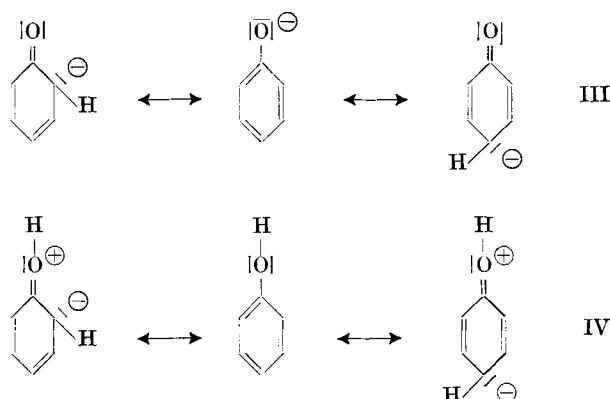
Für einen Modellfall (mit angenommenen Dissoziationskonstanten von Diazo- und Kupplungskomponente) ermitteln diese Autoren die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH des Kupplungsmediums. Der Vergleich dieser Beziehung mit experimentell ermittelten Daten sowie mit den aus der Technik bekannten Erfahrungstatsachen (optimale Reaktionsverhältnisse im mittleren

¹⁾ Oxynaphtaldehyde: R. T. Arnold & J. Spreng, Am. Soc. **60**, 1163 (1938); M. Calvin, K. W. Wilson & N. C. Melchior, Am. Soc. **67**, 2003 (1945); **70**, 3275 (1948); N. C. Melchior, Am. Soc. **71**, 3647, 3651 (1949); Nitronaphtylamine: A. Bryson, Trans. Faraday Soc. **45**, 257 (1949); D. E. Hathway, Trans. Faraday Soc. **45**, 818 (1949); vgl. dagegen die Untersuchungen an Oxy-naphtoësäuren von E. D. Bergmann, Y. Hirshberg & S. Pinchas, Soc. **1950**, 2351.

²⁾ Z. El. Ch **54**, 413 (1950).

³⁾ Am. Soc. **63**, 413 (1941).

pH-Bereich, Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit in stark saurem und stark alkalischem Medium) ergibt, dass nur die Möglichkeiten I oder II in Betracht zu ziehen sind. Da auf Grund unserer heutigen Kenntnisse die Wahrscheinlichkeit, dass Anilinium-Ionen überhaupt nucleophilen Charakter aufweisen, äußerst gering ist, bleibt nur noch II übrig. Bei einer analogen Auswertung der Versuche von *J. B. Conant & W. D. Peterson*¹⁾ kommen *Wistar & Bartlett* zum Schluss, dass bei Phenolkupplungen die Reaktion zwischen Diazonium-Ion und Phenolat-Ion erfolgt. *C. R. Hauser & D. S. Breslow*²⁾ zeigten, dass dies im Einklang mit der Resonanztheorie steht: Die Tendenz, Elektronen vom Sauerstoff an den Kern abzugeben, ist beim Phenolat-Ion (III) grösser als beim freien Phenol (IV), also ist die nucleophile Reaktionsfähigkeit des Ions grösser.



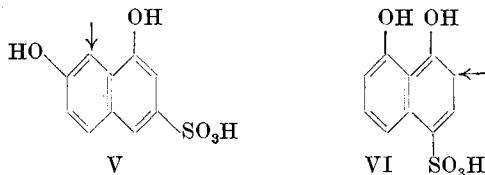
Diese Ansicht wird durch unsere vorliegenden Versuche bestätigt: Wie gezeigt wurde³⁾, kuppelt Dioxy-G-Säure, wenn auch nicht vollständig, so doch vorwiegend in 1-Stellung (V). Daraus den Schluss zu ziehen, dass das schwächer saure Hydroxyl in allen Fällen die Kupplungsreaktion leitet, ist jedoch unrichtig, denn es konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass die Reaktion in 7 durch die benachbarte Sulfogruppe derart sterisch gehindert wird, dass der an sich weniger reaktionsfähige β -ständige Hydroxylrest kupplungsbestim-

¹⁾ Am. Soc. **52**, 1220 (1930).

²⁾ Am. Soc. **63**, 418 (1941). Weitere Literatur zu dieser Frage vgl. Helv. **33**, 541 (1950), Fussnoten 2–4, sowie die neuern Veröffentlichungen: *M. J. S. Dewar*, The Electronic Theory of Organic Chemistry S. 171, 182, Oxford 1949; *M. J. S. Dewar*, Research **3**, 154 (1950); *R. McLeod Elofson, R. L. Edsberg & P. A. Meckerly*, J. Electrochem. Soc. **97**, 166 (1950); *W. A. Waters*, Physical Aspects of Organic Chemistry S. 233, London 1950, 4. Aufl.; *R. Pütter*, Angew. Ch. **63** (1950), im Druck. Der eine von uns (H. Z.) dankt Herrn Dr. *R. Pütter* (Bayerwerke Leverkusen/Köln) für die Freundlichkeit, uns diese noch nicht veröffentlichte Arbeit zur Einsichtnahme zugestellt zu haben.

³⁾ Helv. **33**, 538 (1950).

mend wird. In der Dioxy-S-Säure liegen die Verhältnisse einfacher: Sterische Effekte spielen bei den o-Stellungen beider Hydroxyle keine Rolle¹⁾. Wie bereits *H. T. Bucherer*²⁾ nachgewiesen hat, erfolgt hier die Kupplung in 2-Stellung (VI), also beim saureren Hydroxyl. Wir glauben daraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass an sich das stärker dissozierte Hydroxyl zur Kupplung besser geeignet ist, d. h. dass die Reaktion vorzugsweise oder ganz mit dem Phenolat-Ion erfolgt.



Dazu muss folgendes betont werden: Diese Versuche zeigen nur, dass die Kupplung mit dem stärker sauren Hydroxyl zu erfolgen bestrebt ist. Sie beweisen aber unseres Erachtens nicht, dass die Reaktion ausschliesslich über das ionisierte Phenolat geht. Bei den Phenolen als relativ schwachen Säuren ist im ganzen praktisch in Frage kommenden pH-Bereich stets eine grosse Menge nicht dissoziierter Phenols vorhanden, das auch über einen zweiten gleichzeitig verlaufenden Mechanismus reagieren könnte. Wie bereits früher angetönt³⁾, scheint es uns durchaus möglich, dass unter geeigneten Bedingungen oder bei Verwendung besonderer Komponenten⁴⁾ die Kupplung auf einem andern Wege erfolgt.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien. 2,3-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure (Dioxy-R-Säure) wurde aus gereinigter 2-Naphtol-3,6-disulfosäure (R-Salz) durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natrium- und Kaliumhydroxyd hergestellt. Wir arbeiteten nach den Angaben von *E. Merian*⁵⁾ und können die Ausbeuteverbesserung gegenüber dem Verfahren von *L. F. Fieser & E. L. Martin*⁶⁾ bestätigen. Reinigung durch Umfällen aus Kaliumcarbonat-haltiger und mit Blutkohle behandelter Lösung mit Salzsäure.

Technische 2,8-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure (Dioxy-G-Säure) wurde nach A. Léman gereinigt⁷⁾. In ähnlicher Weise wurden die 1,8-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure (Dioxy-S-Säure) und die 1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure) behandelt. Die Dioxy-S-Säure scheidet sich aus salzsaurer Lösung erst nach Auszsalzen mit mindestens 20% (Vol.) Kochsalz und mehrtägigem Stehen ab. Die Reinheit der Dioxyxsäuren wurde papierchromatographisch geprüft.

Bestimmung der pK-Werte. Ca. 0,002 Mol der angeführten Säuren wurde in 100 cm³ durch Harzaustauscher völlig entsalztem Wasser gelöst und mit Hilfe einer Glaselektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode mit 0,1-n. NaOH potentiometrisch titriert (Me-

¹⁾ Hingegen ist die prinzipiell ebenfalls mögliche Kupplung in 5-Stellung durch die dazu peri-ständige Sulfogruppe sterisch gehindert.

²⁾ J. pr. [2] **70**, 354 (1904).

³⁾ Helv. **33**, 531 (1950).

⁴⁾ Wir denken dabei z.B. an die Kupplung der Phenoläther oder die Reaktion von Diazoacetaten mit Phenolen in unpolaren Lösungsmitteln u.ä.

⁵⁾ Diss. ETH Zürich 1949, S. 40.

⁶⁾ Am. Soc. 57, 1844 (1935).

⁷⁾ Bl. [5] 8, 576 (1941).

trohm pH-Meter E 148 c). Der Fehler der Glaselektrode (*Beckman* Typ E) beträgt bei pH 11,5 und $c_{\text{Na}^+} = 1$ weniger als 0,01 Einheiten, so dass er vernachlässigt werden konnte. Der CO₂-Gehalt der Natronlauge betrug 0,15%, bezogen auf NaOH. Der dadurch bedingte Fehler liegt ebenfalls unter 0,01 pH-Einheiten. Die Glaselektrode wurde bei pH = 7,00, 9,20, 10,00 und 10,05 mit Pufferlösungen geeicht. Genauigkeit der Ablesung unter Berücksichtigung der angeführten Fehlermöglichkeiten: $\pm 0,03$ pH. Genauigkeit der pK-Werte der 1. Hydroxylgruppe: $\pm 0,05$, der 2. Hydroxylgruppe: $\pm 0,10$. Von der Verwendung einer Wasserstoffelektrode wurde abgesehen, weil verschiedene Dioxy-säuren bei hohem pH leicht in das Chinon übergehen. Die beiden pK-Werte der Dioxy-G-Säure, die nur 1,6 Einheiten auseinander liegen, wurden nach der von *Schwarzenbach* und Mitarbeitern¹⁾ angegebenen Methode graphisch ermittelt.

Zusammenfassung.

1. Die Dissoziationskonstanten der Hydroxylgruppen der 2,3,6-, 2,8,6- und der 1,8,4-Dioxy-naphtalin-sulfosäure sowie der 1,8,3,6-Dioxy-naphtalin-disulfosäure wurden durch potentiometrische Titration bestimmt.

2. Auf Grund der gemessenen Konstanten kann geschlossen werden, dass in den beiden Säuren, die die Hydroxyle in 1,8 Stellung tragen, eine ausgeprägte Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Sauerstoffatomen vorhanden ist. In der 2,8,6-Dioxy-naphtalin-sulfosäure ist keine, im 2,3,6-Isomeren höchstens eine sehr schwache Wasserstoffbrücke nachweisbar.

3. Die Zusammenhänge zwischen Säurestärke der Hydroxyle und deren Einfluss auf die Kupplungsreaktion werden diskutiert. Die von verschiedener Seite vertretene Ansicht, dass bei der Bildung der Azo-körper das Diazonium-Ion mit dem Phenolat-Ion den Reaktionsknäuel bildet, wird bestätigt.

Der eine von uns (H. Z.) dankt den Herren Prof. Dr. G. *Schwarzenbach*, Chemisches Institut der Universität Zürich, und P.D. Dr. *Hans Kuhn*, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel, für fördernde Diskussionen.

Wissenschaftliche und analytische Laboratorien des Farbendepartements, *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel.

¹⁾ *G. Schwarzenbach, A. Willi & R. O. Bach, Helv.* **30**, 1316 (1947).
