

## 211. Wirkung der Sulfosäuregruppe auf aromatische Systeme: Hammett's $\sigma$ -Werte des $\text{SO}_3^-$ -Substituenten<sup>1)</sup>

von Hch. Zollinger, W. Büchler und C. Wittwer.

(30. VII. 53.)

### 1. Anwendung der Hammett'schen Beziehung.

Die chemischen und physikalisch-chemischen Grundlagen der aromatischen Sulfosäuren sind bis heute verhältnismässig wenig bearbeitet worden. Dies hängt wohl z. T. damit zusammen, dass die isomerenfreie Herstellung von Sulfosäuren präparativ nicht einfach ist und dass sich die Sulfosäuren als starke Elektrolyte nur schwer nach den klassischen Methoden der organischen Chemie identifizieren und reinigen lassen. Erst mit der Papierchromatographie besitzen wir ein Mittel, das diese Schwierigkeiten wesentlich verkleinert. Wegen der grossen technischen Bedeutung dieses Substituenten in der Chemie der Farbstoffe und der Textilhilfsmittel scheint uns eine systematische Bearbeitung dieser Grundlagen wünschenswert.

Abgesehen von qualitativen Studien über den m-dirigierenden Einfluss sind nur vereinzelte Angaben in der Literatur vorhanden, die Aufschluss über Wirkungsweise und Konstitution der Sulfogruppe geben. Gegenüber andern sog. negativen Substituenten ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COCH}_3$  usw.) unterscheidet sich die Sulfogruppe ja vor allem dadurch, dass sie ein elektrisch geladener, ein ionisierter Substituent ist.

Ausserdem ist zu beachten, dass das an den aromatischen Kern gebundene Atom, der Schwefel, die Aussenelektronen in einer M-Schale trägt, während Stickstoff und Kohlenstoff als Elemente der 1. kurzen Periode L-Aussenschalen besitzen. Die Frage, ob beim Schwefel die Oktettregel anzuwenden ist, wurde bekanntlich nicht immer im gleichen Sinne beantwortet: Die klassische Formulierung der Sulfationen, der Sulfone und ihrer Derivate basiert auf sechswertigem Schwefel. In den dreissiger Jahren setzte sich die semipolare Bindung zwischen S- und O-Atom durch. Neuere physikalische Untersuchungen<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass der S—O-Bindung wohl doch auch ein Doppelbindungscharakter zukommt. Diese Grundlagen sind für die Möglichkeit eines mesomeren Effektes der Sulfon- und der Sulfosäuregruppe von Bedeutung.

Mit dem *Methylsulfon*substituenten haben sich vor kurzem 2 Arbeitskreise von der chemischen Seite her beschäftigt<sup>3)</sup>, während von anderen Forschern<sup>4)</sup> das Problem vom theoretisch physikalischen Standpunkt angepackt wurde. Aus diesen Untersuchungen geht eindeutig das Vorhandensein eines mesomeren Effektes hervor. *Bordwell & Cooper* nehmen

<sup>1)</sup> Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuchâtel, 1. März 1953. Vorläufige Mitteilung: *Nature* **172**, 257 (1953).

<sup>2)</sup> *G. M. Phillips, J. S. Hunter & L. E. Sutton*, *Soc.* **1945**, 146; *D. Barnard, J. M. Fabian & H. P. Koch*, *Soc.* **1949**, 2442; *H. P. Koch & W. E. Moffitt*, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 7 (1951). Vgl. auch *L. Pauling*, *J. Phys. Chem.* **56**, 361 (1952), und dortige Literaturangaben.

<sup>3)</sup> *H. Kloosterziel & H. J. Backer*, *R.* **71**, 295 (1952); *F. G. Bordwell & G. D. Cooper*, *Am. Soc.* **74**, 1058 (1952).

<sup>4)</sup> *E. A. Fehnel & M. Carmack*, *Am. Soc.* **71**, 231 (1949); **72**, 1292 (1950); *H. P. Koch*, *Soc.* **1949**, 408.

dabei eine Erweiterung des Schwefeloktetts auf ein Dezett an (unter Zugrundelegung von semipolaren S—O-Bindungen).

Die Untersuchung der Verhältnisse bei den Sulfosäuren schien uns, abgesehen von den erwähnten praktisch-technologischen Gesichtspunkten, deshalb interessant, weil hier wegen des Ionencharakters dieses Substituenten Komplikationen beim induktiven, d. h. elektrostatischen Effekt zu erwarten waren.

Die Wirkung der Sulfogruppe auf das aromatische System wurde bestimmt, indem der Einfluss des  $\text{SO}_3^-$ -Restes auf die Reaktionsfähigkeit eines weiteren Substituenten am aromatischen Kern gemessen wurde.

Vor einiger Zeit haben wir die Aciditätskonstanten der Hydroxylgruppe einiger Naphtolsulfosäuren bestimmt<sup>1)</sup>. Kurz darauf hatte *A. Bryson*<sup>2)</sup> analoge Messungen der Säurekonstanten der Ammonium-Ionen von 13 isomeren Naphtylaminsulfosäuren veröffentlicht. Übereinstimmend konnte dabei eine elektrostatische Wirkung der Sulfogruppe festgestellt werden. Sie beruht darauf, dass dieser Substituent als ganzes elektrisch nicht neutral, sondern negativ geladen ist und dass er ausserdem einen Dipol darstellt. Über den von *Bryson* bei den Naphtylaminsulfosäuren angenommenen Resonanz-Effekt konnten wir auf Grund unserer Werte keine bestimmte Aussage machen. Der Vergleich der 1,3- mit den 1,4-Isomeren bei den Naphtolsulfosäuren schien auf eine verschwindend kleine derartige Wirkung zu deuten. Später durch den einen von uns ausgeführte Berechnungen<sup>3)</sup> an den 1,4- und 1,5-Derivaten deuteten allerdings wieder auf einen nicht zu vernachlässigenden Resonanzeffekt, sofern in beiden Verbindungen eine effektive Dielektrizitätskonstante gleicher Grösse angenommen wurde.

Aus diesem Grunde wurden nun nach den Naphtalinsulfosäuren Benzolderivate beigezogen. Diese haben einerseits den Vorteil zuverlässigerer Reinherstellung. Andererseits liegt über Benzolverbindungen mit andern Substituenten ein umfangreiches Vergleichsmaterial von kinetischen und Gleichgewichtsmessungen vor. Diese lassen sich mit der Beziehung von *Hammitt*<sup>4)</sup> für Reaktionen *m*- und *p*-substituierter Benzole auswerten.

$$\log k - \log k_0 = \rho \sigma \quad (1)$$

$k$  = Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstante des *m*- oder *p*-substituierten Benzolderivates;

$k_0$  = entsprechende Konstante des unsubstituierten Benzolderivates;

$\rho$  = von der betreffenden Reaktion (Gleichgewicht) abhängige Konstante;

$\sigma$  = vom Substituenten abhängige Konstante.

Zu diesem Zwecke wurden die Aciditätskonstanten von Phenol, Benzoesäure und dem Anilinium-Ion mit denjenigen der entsprechenden Verbindungen, die in *m*- oder *p*-Stellung eine Sulfogruppe tragen, verglichen.

<sup>1)</sup> *Hch. Zollinger & W. Büchler*, *Helv.* **33**, 2002 (1950).

<sup>2)</sup> *Trans. Faraday Soc.* **47**, 528 (1951).

<sup>3)</sup> Nicht veröffentlicht.

<sup>4)</sup> *L. P. Hammett*, *Am. Soc.* **59**, 96 (1937); *Physical Organic Chemistry* (New York 1940), S. 186ff.

Die sulfierten Verbindungen standen als technische Produkte zur Verfügung oder wurden nach bekannten Methoden hergestellt. m-Phenolsulfosäure erhielten wir aus Resorcin über das Hydrogensulfitanlagerungsprodukt (1,3-Dioxy-cyclohexan-1,3,5-trisulfosäure). Sämtliche Sulfosäuren wurden in geeigneter Weise gereinigt und papierchromatographisch auf ihre Einheitlichkeit geprüft.

Die Aciditätskonstanten wurden zunächst potentiometrisch in Wasser bei einer ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  und  $25,0^\circ$  bestimmt. Aus den pK-Werten wurde mit Hilfe der Gleichung (1) und den von *Hammett* angegebenen  $\rho$ -Konstanten<sup>1)</sup> für die 3 untersuchten Gleichgewichtstypen die  $\sigma$ -Werte der m- bzw. p-Sulfogruppe berechnet (vgl. Tab. 1).

Beim Vergleich dieser  $\sigma$ -Werte fällt vor allem auf, dass diejenigen der beiden Sulfobenzoessäuren kleiner sind als die der entsprechenden Aniline und Phenole. Die letztern stimmen innerhalb der bei der *Hammett*'schen Beziehung als empirischer Gleichung zu erwartenden Genauigkeit miteinander überein.

Tabelle 1.

Aciditätskonstanten und  $\sigma$ -Werte.  
Potentiometrische Messung in 0,1-n. KCl bei  $25,0^\circ$ .

	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	m-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	p-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Anilin . . . . .	4,71			
Metanilsäure . . . . .		3,65	+ 0,39	
Sulfanilsäure . . . . .		3,12		+ 0,58
Phenol . . . . .	9,86			
m-Phenolsulfosäure . . . . .		9,07	+ 0,39	
p-Phenolsulfosäure . . . . .		8,70		+ 0,58
Benzoessäure . . . . .	4,09			
m-Sulfobenzoessäure . . . . .		3,78	+ 0,31	
p-Sulfobenzoessäure . . . . .		3,72		+ 0,37

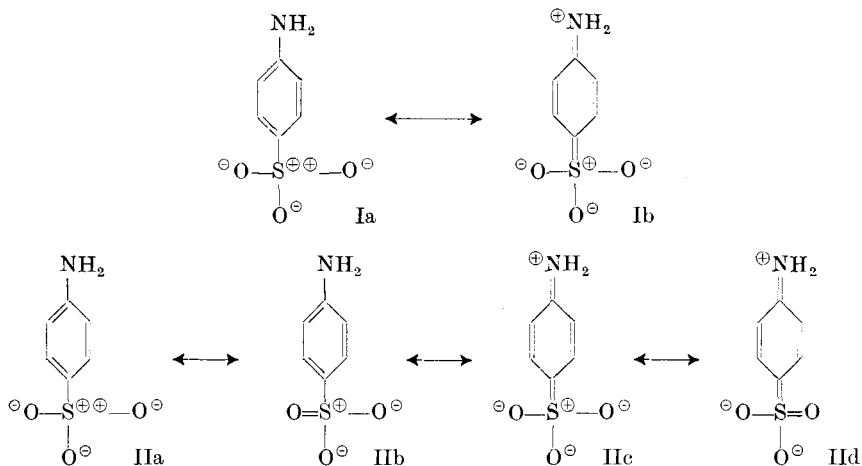
Uns interessiert vor allem der auffallend grosse Unterschied von p-Phenolsulfosäure und Sulfanilsäure einerseits, p-Sulfobenzoessäure andererseits ( $\Delta\sigma = 0,21$ ). Diese Erscheinung entspricht dem Verhalten der p-ständigen NO<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>CO- und CN-Gruppe<sup>2)</sup>, wo ebenfalls für die Phenol- und Anilinderivate höhere Werte als für die andern Substitutionsprodukte resultierten ( $\Delta\sigma_{\text{NO}_2} = 0,49$ ;  $\Delta\sigma_{\text{CH}_3\text{CO}} = 0,44$ ;  $\Delta\sigma_{\text{CN}} = 0,34$ ). Der Grund dieser Differenzen liegt z. B. bei p-Nitranilin darin, dass hier Amino- und Nitrogruppe miteinander in Resonanz stehen, was bei p-Nitrobenzoessäure nicht der Fall ist. Da wir in unsern

<sup>1)</sup> Die *Hammett*'schen  $\rho$ -Konstanten beziehen sich auf Aciditätskonstanten in unendlicher Verdünnung ( $\mu = 0$ ). Wie man sich leicht überlegen kann, ist  $\rho$  von der ionalen Stärke im *Debye-Hückel*-Gebiet vollständig unabhängig; bei höhern Ionenstärken sind nur minimale Änderungen zu erwarten, sofern natürlich auch für  $k_0$  die Konstanten, die bei der gleichen ionalen Stärke gemessen wurden, eingesetzt werden.

<sup>2)</sup> Vgl. *L. P. Hammett*, l. c.; *J. D. Roberts*, *R. L. Webb* & *E. A. Mc Elhill*, *Am. Soc.* **72**, 408, 628 (1950); *F. G. Bordwell* & *G. D. Cooper*, l. c.

p-Sulfoderivaten analoge Differenzen haben, ist nun der Schluss, dass die Sulfogruppe resonanzfähig ist, gerechtfertigt. Die im Vergleich zur Nitrogruppe kleinere Differenz  $\Delta\sigma_{\text{SO}_3^-}$  sagt aber, dass der mesomere Effekt bedeutend kleiner ist als derjenige in den Nitroverbindungen.

Die Frage, ob dieser Effekt auf Grenzstrukturen Ia–Ib, also durch eine Erweiterung des Oktetts des Schwefels zu einem Dezett, ohne Veränderung der semipolaren S–O-Bindungen erfolgt, oder ob nach IIa–II d die Mesomerie durch den partiellen Doppelbindungscharakter der S–O-Bindungen<sup>1)</sup> bedingt ist, können wir auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials nicht entscheiden.



Dass auch bei den m-Sulfosäure- $\sigma$ -Werten derjenige der Carbonsäure etwas kleiner ist als die andern, kann vielleicht damit erklärt werden, dass das Proton der Carbonsäuregruppe von der Sulfogruppe weiter entfernt ist als das Proton in der Hydroxyl- und Ammoniumgruppe – dass sich also der verschiedene Abstand beim elektrostatischen Effekt auf diese Weise bemerkbar macht. Sichere Angaben darüber sind leider nicht möglich: Wir haben bereits früher<sup>2)</sup> auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich einer quantitativen Erfassung der elektrostatischen Wirkung entgegenstellen (effektive Dielektrizitätskonstante!)

## 2. Abhängigkeit der $\sigma$ -Werte von der ionalen Stärke.

Bei der Behandlung der Sulfosäuren nach der *Hammitt*'schen Methode tritt eine Komplikation auf, die bei den Substituenten, die elektrisch neutral sind, vernachlässigt werden kann: Die Sulfogruppe ist unseres Wissens der erste negativ geladene Substituent, von dem systematisch  $\sigma$ -Werte ermittelt wurden. Eine positiv geladene Gruppe,

<sup>1)</sup> Vgl. Fussnoten 2 und 4, Seite 1711.

<sup>2)</sup> Helv. **33**, 2002 (1950).

den Trimethylammoniumrest, untersuchten *Roberts* und Mitarbeiter<sup>1)</sup>. Das im folgenden aufgegriffene Problem wurde dort jedoch nicht behandelt.

Der Einfluss der ionalen Stärke darf vernachlässigt werden<sup>2)</sup>, wenn in der *Hammert*'schen Gleichung einbasische Säuren miteinander verglichen werden, vorausgesetzt, dass alle Messungen bei derselben Ionenstärke ausgeführt werden. Beim Vergleich von Phenol mit den Phenolsulfosäuren ist dies nicht mehr der Fall, da es sich beim Sulfosäurederivat bei der Hydroxylionisation um die Abspaltung des 2. Protons einer zweibasischen Säure handelt (das 1. Proton gehört zur Sulfogruppe): Diese Ionisation hat einen Aktivitätskoeffizienten, dessen Abhängigkeit von der ionalen Stärke anders ist als bei Phenol und Phenolderivaten mit ungeladenen Substituenten. Die  $\sigma$ -Werte der Sulfogruppe sind deshalb Funktionen der Ionenstärke.

Aus diesen Gründen wurden neben den besprochenen potentiometrischen Messungen der pK-Werte bei  $\mu = 0,10$  auch Bestimmungen bei 10–100mal kleinerer Ionenkonzentration ( $\mu = 0,01, 0,002$  und  $0,001$ ) nach der spektrophotometrischen Methode durchgeführt. Die Messung erfolgte im ultravioletten Spektralbereich bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der basischen Form der betreffenden Verbindung, das sich bei 230–255  $m\mu$  befindet.

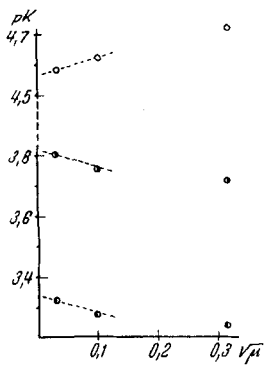


Fig. 1.

Aciditätskonstanten der Anilinium-Ionen.

- Anilin
- ◻ Metanilsäure
- ◊ Sulfanilsäure

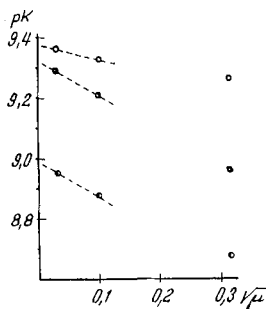


Fig. 2.

Aciditätskonstanten der Phenole.

- p-Chlorphenol
- ◻ m-Phenolsulfosäure
- ◊ p-Phenolsulfosäure

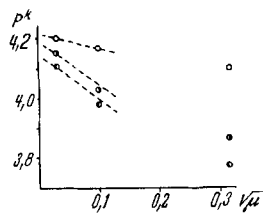


Fig. 3.

Aciditätskonstanten der Benzoesäuren.

- Benzoesäure
- ◻ m-Sulfobenzoesäure
- ◊ p-Sulfobenzoesäure

(-----: berechnet nach dem *Debye-Hückel*-Grenzgesetz).

Die dabei gemessenen Aciditätskonstanten sind in den Fig. 1–3 als Funktion von  $\sqrt{\mu}$  dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode (vgl. exper. Teil) bei allen

<sup>1)</sup> *J. D. Roberts, R. A. Clement & J. J. Drysdale, Am. Soc. 73, 2181 (1951).*

<sup>2)</sup> Streng genommen nur im *Debye-Hückel*-Gebiet, d. h. bei  $\mu < 0,01$ .

Verbindungen im verdünnten Gebiet das Grenzesetz von *Debye-Hückel* erfüllt ist:

$$pK_0 = pK_\mu - 0,5 (Z_S^2 - Z_B^2) \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) \quad (2)$$

$pK_0$  = Aciditätskonstante bei unendlicher Verdünnung ( $\mu = 0$ );

$pK_\mu$  = Aciditätskonstante bei ionaler Stärke  $\mu$ ;

$Z_S$  = Ladung der sauren Form;

$Z_B$  = Ladung der basischen Form.

Phenol und Benzoesäure verhalten sich dabei als einbasische ungeladene Säuren ( $Z_S = 0$ ,  $Z_B = -1$ ), ihre Sulfoderivate als zwei-basische, einfach negativ geladene Säuren. Beim unsubstituierten Anilin handelt es sich um ein Protolytgleichgewicht mit einem Übergang des positiv geladenen Anilinium-Ions in die elektrisch neutrale Anilin-Molekel. Metanil- und Sulfanilsäure erweisen sich als Zwitterionen, die in einfach negativ geladene Sulfosäureionen übergehen. Bei zunehmender Ionenstärke nimmt also der  $pK$ -Wert bei Anilin zu, bei den Anilinsulfosäuren dagegen ab!

**Tabelle 2.**

Abhängigkeit der  $\sigma$ -Werte von der ionalen Stärke.

Ionale Stärke	0,001	0,01	0,10
Metanilsäure . . . . .	0,29	0,32	0,37
m-Phenolsulfosäure <sup>1)</sup> . .	(0,31)	0,34	0,45
m-Sulfobenzoesäure . .	0,05	0,14	0,23
Sulfanilsäure . . . . .	0,46	0,49	0,54
p-Phenolsulfosäure <sup>2)</sup> . .	(0,48)	0,50	0,59
p-Sulfobenzoesäure . . .	0,09	0,19	0,32

In der Tab. 2 sind die aus den verschiedenen Aciditätskonstanten berechneten  $\sigma$ -Werte zusammengestellt. Trotz der Empfindlichkeit von  $\sigma$  gegenüber der ionalen Stärke zeigt es sich dabei, dass die grosse Differenz von  $\sigma_{p-SO_3^-}$  in der p-Phenol- und Anilinsulfosäure einerseits, p-Sulfobenzoesäure andererseits auch bei kleinen Ionenstärken vorhanden ist.

### 3. Anwendungsbereich der *Hammitt*'schen Beziehung.

Wir möchten an dieser Stelle ausdrücklich auf die Grenzen der Anwendbarkeit der *Hammitt*'schen Beziehung hinweisen. Es hat sich in mehreren Fällen gezeigt, dass die Gleichung (1) nicht immer verwendet werden kann. Die ersten Beispiele dafür stammen bekanntlich von *Schwarzenbach*<sup>3)</sup>. Auf der andern Seite ist die *Hammitt*'sche Beziehung in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten mit Erfolg zur Klärung der Wirkung verschiedener Substituenten verwendet

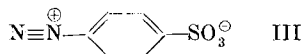
<sup>1)</sup>  $pK$ -Wert für  $\mu = 0,001$  aus Fig. 2 berechnet ( $pK = 9,30$ ).

<sup>2)</sup>  $pK$ -Wert für  $\mu = 0,001$  aus Fig. 2 berechnet ( $pK = 8,96$ ).

<sup>3)</sup> G. *Schwarzenbach* & E. *Rudin*, *Helv.* **22**, 369 (1939).

worden. Es sei vor allem an die Arbeiten von *Roberts* über die Trimethylammonium-, Trifluormethyl- und die Trimethylsiliciumgruppe<sup>1)</sup> erinnert. Dort werden in ähnlicher Weise wie hier  $\sigma$ -Werte aus solchen Gleichgewichten und Reaktionen ermittelt, die sich erwiesenermassen für die *Hammett*'sche Beziehung eignen.

An einem experimentell bestätigten Beispiel möchten wir nun aber erläutern, dass sich die hier berechneten  $\sigma$ -Werte der Sulfogruppe auch dann nicht ohne Einschränkung auf andere Reaktionen von Benzolsulfosäurederivaten übertragen lassen, wenn der der Ionenstärke entsprechende Wert eingesetzt wird. Wie wir an anderer Stelle zeigen werden<sup>2)</sup>, kann die *Hammett*'sche Beziehung für gewisse ausgewählte Kupplungsreaktionen angewandt werden. Mit der gleichen Komponente (2,6-Naphtylaminsulfosäure) werden dabei m- und p-substituierte Diazobenzole zur Reaktion gebracht. Für die Kupplungsgeschwindigkeit von p-Sulfodiazobenzol ergibt sich ein  $\sigma$ -Wert ( $\sigma = +0,42$ ), der mit denjenigen von Tab. 2 schlecht übereinstimmt. Vor allem wichtig ist aber, dass dieser Wert von der ionalen Stärke beinahe unabhängig ist, da diese Reaktion einen sehr kleinen primären Salzeffekt zeigt. Dies ist, wie wir in andern Zusammenhang erläutern werden<sup>3)</sup>, nach der Theorie von *Brönsted* verständlich: Es handelt sich um die Reaktion eines einfach negativen Ions (Naphtylaminsulfonat-Ion) mit einer elektrisch neutralen Partikel, dem Zwitterion III.



Im einen Fall – den im 1. und 2. Abschnitt dieser Arbeit behandelten Gleichgewichten – ist also eine Abhängigkeit der  $\sigma$ -Werte von der Ionenkonzentration vorhanden; bei der Kupplung dagegen wird  $\sigma$  durch die ionale Stärke nicht beeinflusst. Dieser Effekt ist in beiden Fällen kein zufälliger, sondern kann auf seine Grundlagen zurückgeführt werden. Daraus geht deutlich hervor, dass beim Sulfosäure-Substituenten die Grenze der Anwendbarkeit der *Hammett*'schen Beziehung erreicht ist und dass man u. E. keine weitergehende Schlüsse aus den berechneten  $\sigma$ -Werten ziehen darf. Die Tatsache, dass diese Gleichung empirisch ermittelt wurde und ihre tiefen Grundlagen erst teilweise erforscht sind<sup>4)</sup>, darf nicht ausser acht gelassen werden.

Aus diesen Gründen darf aus diesen  $\sigma$ -Werten das Vorhandensein eines mesomeren Effektes in den p-Sulfoderivaten des Phenols und Anilins mit Bestimmtheit abgeleitet werden; für die Erklärung der erwähnten Differenzen bei den m-Isomeren<sup>5)</sup> genügt die *Hammett*'sche Beziehung jedoch nicht.

<sup>1)</sup> *J. D. Roberts, E. A. Mc Elhill, R. Armstrong, R. L. Webb, R. A. Clement & J. J. Drysdale*, Am. Soc. **71**, 2923 (1949); **72**, 408 (1950); **73**, 2181 (1951).

<sup>2)</sup> Vgl. *Helv.* **36**, 1723 (1953).

<sup>3)</sup> Vgl. *Helv.* **36**, 1730 (1953).

<sup>4)</sup> *H. H. Jaffé*, *J. Chem. Phys.* **20**, 279, 778 (1952).

<sup>5)</sup> Vgl. S. 1714.

### Experimenteller Teil.

Herstellung der m- und p-Sulfobenzoesäure und der Phenol- und Anilinsulfosäuren. Mit Ausnahme der m-Phenolsulfosäure standen technische Produkte zur Verfügung, die durch Umkristallisieren gereinigt wurden. In allen Fällen wurde durch papierchromatographische Analyse auf Anwesenheit des o- und des m- bzw. p-Isomeren geprüft. Sämtliche Verbindungen erwiesen sich nach geeigneter Reinigung als einheitlich. Durch Blindversuche wurde die Erfassungsgrenze kleiner Mengen der isomeren Körper festgestellt. Sie beträgt bei den Anilinsulfosäuren zirka 0,5%, bei den Phenolsulfosäuren und Sulfobenzoesäuren ca. 1,0% (in bezug auf o-Sulfobenzoesäure 2%).

*m-Phenolsulfosäure*<sup>1)</sup>: 50 g Resorcin werden mit 500 cm<sup>3</sup> 40-proz. Natriumhydrogensulfidlösung 20 Std. am Rückfluss gekocht. Dann wird konz. Bariumacetatlösung zugegeben, bis eine klarfiltrierte Probe auf weitem Zusatz von Bariumacetat keine Fällung mehr gibt.

Nach Abtrennen vom ausgeschiedenen Bariumsulfid wird das Filtrat im Vakuum bei 50–60° auf 250 cm<sup>3</sup> eingedampft, mit 450 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt, 2–3 Std. verrührt und die ausgefallene 1,3-Dioxy-cyclohexan-1,3,5-trisulfosäure abfiltriert (Trockenausbeute 140–150 g).

Diese Verbindung wird durch Lösen in 180 cm<sup>3</sup> Wasser und 30 g Ätznatron und Stehenlassen während 15 Std. in die m-Phenolsulfosäure übergeführt. Man stellt mit ca. 25-proz. Schwefelsäure lackmusneutral und verdünnt mit 400 cm<sup>3</sup> Alkohol, wodurch Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällt werden. Nach dem Filtrieren wird im Vakuum eingedampft. Das Mono-Na-Salz der m-Phenolsulfosäure wird aus dem Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert und daraus mit Äther ausgefällt. Dreimal aus 95-proz. Alkohol umkristallisieren. Smp. 308°.

3,869 mg Subst. gaben 5,19 mg CO<sub>2</sub>, 0,92 mg H<sub>2</sub>O und 1,490 mg Asche<sup>2)</sup>

4,927 mg Subst. verbrauchten 2,519 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> SNa	Ber. C 36,73	H 2,57	S 16,35%
(196,2)	Gef. ,, 36,61	„ 2,66	„ 16,39%

*p-Phenolsulfosäure*; 68 g techn. Mono-Na-Salz werden in 200 cm<sup>3</sup> Wasser bei pH 7,5–8,0 (So<sub>2</sub>zusatz) bei 50° gelöst, klarfiltriert, mit 30 cm<sup>3</sup> 10-n. HCl versetzt und unter Rühren auf 35° erkalten gelassen. Es scheiden sich lange Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren aus 40 bzw. 30 cm<sup>3</sup> Wasser zweimal umkristallisiert und bei 0,1 mm Hg Druck bei 120–130° getrocknet werden<sup>3)</sup>. Ausbeute 29,4 g.

Acidimetrische Titration: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>SNa (196,2) 96,5%

3,938 mg Subst. gaben 5,09 mg CO<sub>2</sub>, 1,29 mg H<sub>2</sub>O und 1,344 mg Asche

3,900 mg Subst. verbrauchten 1,921 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> SNa	96,5%	Ber. C 35,45	H 2,48	S 15,77%
(203,3)		Gef. ,, 35,27	„ 3,67	„ 15,79%

*Metanil- und Sulfanilsäure*: Vorreinigung nach der Vorschrift von *Fierz & Blangey*<sup>4)</sup> für Sulfanilsäure. 3–4maliges Umkristallisieren der freien Säuren (Zwitterion!) aus Wasser. Löslichkeit bei 100°: Metanilsäure 6 g/100 cm<sup>3</sup>; Sulfanilsäure 4 g/100 cm<sup>3</sup>.

Trocknen bei 20° und 30–40 mm Hg. Die Sulfanilsäure enthält ½ Mol Kristallwasser (bei 70–80°, 30–40 mm Hg: wasserfrei).

<sup>1)</sup> V. N. Ufimtsev, Ž. priklad. Chim. **20**, 1199 (1947); Chem. Abstr. **43**, 2595 (1949).

<sup>2)</sup> Die Mikroanalysen wurden in unserm analytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. H. Gubser ausgeführt.

<sup>3)</sup> Bei dieser Temperatur konnten die letzten Reste Wasser nicht entfernt werden (vgl. Analyse), bei höheren Temperaturen erfolgt eine geringe, papierchromatographisch feststellbare Zersetzung.

<sup>4)</sup> Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 6. Auflage (1942), S. 362.



Nitrittiter: Metanilsäure  $C_6H_7O_3NS$  (173,2): 100,4%; Sulfanilsäure  $C_6H_7O_3NS, \frac{1}{2}H_2O$  (182,2): 99,9%.

Metanilsäure: 4,288 mg Subst. verbrauchten 2,477 cm<sup>3</sup> 0,02-n.  $KJO_3$

$C_6H_7O_3NS$  (173,2) Ber. S 18,51% Gef. S 18,52%

Sulfanilsäure: 4,242 mg Subst. verbrauchten 2,322 cm<sup>3</sup> 0,02-n.  $KJO_3$

$C_6H_7O_3NS, \frac{1}{2}H_2O$  (182,2) Ber. S 17,60% Gef. S 17,55%

*m-Sulfojbenzoesäure*: Bei dieser Verbindung muss darauf geachtet werden, dass in heisser, wässriger Lösung verhältnismässig leicht die Sulfogruppe hydrolytisch abgespalten wird. Eine Lösung von 65 g technischem Mono-Na-Salz in 220 cm<sup>3</sup> Wasser säuert man mit 30 cm<sup>3</sup> 10-n. HCl an und filtriert (Benzoesäure-haltiger Niederschlag). Das Filtrat wird mit 100 cm<sup>3</sup> gesättigter NaCl-Lösung versetzt. Niederschlag aus 20 cm<sup>3</sup> Wasser umkristallisieren. Trocknen bei 110–120°, 0,1 mm Hg

3,940 mg Subst. gaben 5,40 mg CO<sub>2</sub>, 0,78 mg H<sub>2</sub>O und 0,934 mg Asche

5,254 mg Subst. verbrauchten 2,329 cm<sup>3</sup> 0,02-n.  $KJO_3$

$C_7H_5O_5SNa$  Ber. C 37,50 H 2,25 S 14,30%

(224,2) Gef. , 37,40 , 2,22 , 14,21%

*p-Sulfojbenzoesäure*: Techn. Mono-Na-Salz mehrmals aus 1,5facher Menge Wasser umkristallisieren: Kurze Nadeln. Trocknen bei 110–120°, 0,1 mm Hg.

Acidimetrische Titration:  $C_7H_5O_5SNa$  (224,2) 97,5%

3,980 mg Subst. gaben 5,35 mg CO<sub>2</sub>, 0,87 mg H<sub>2</sub>O und 1,330 mg Asche

4,365 mg Subst. verbrauchten 1,867 cm<sup>3</sup> 0,02-n.  $KJO_3$

$C_7H_5O_5SNa$  97,5% Ber. C 36,56 H 2,19 S 13,95%

(229,9) Gef. , 36,68 , 2,45 , 13,71%

Potentiometrische pK-Bestimmungen. 0,0004 Mol Säure werden in 98 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KCl (CO<sub>2</sub>-frei) gelöst und mit 0,1-n. NaOH titriert. Temp.: 25,0°. Für Messungen unter pH 7 diente eine Beckman-Normalglaselektrode, in alkalischem Gebiet eine E-Glaselektrode. Bezugspuffer nach D. I. Hitchcock & A. C. Taylor<sup>1)</sup>. Die aus verschiedenen Punkten der Neutralisationskurve berechneten pK-Werte stimmen auf 0,02 pH-Einheiten (bei Phenol 0,05) überein. Die Resultate sind in Tab. 1<sup>2)</sup> zusammengestellt.

Es handelt sich hier um sog. unvollständige Aciditätskonstanten. Diese entsprechen der Definition

$$K \equiv aH \cdot cS / cHS \quad (3)$$

a = Aktivitäten S = Base (nach Brönsted)

c = Konzentrationen HS = Säure (nach Brönsted)

Wir möchten dabei auf einen Punkt hinweisen, der bei derartigen Arbeiten, in welchen Säuren mit relativ grosser Aciditätskonstante (pK < 4) potentiometrisch gemessen werden, nicht vernachlässigt werden darf.

Bei der potentiometrischen pH-Bestimmung mit Glaselektroden misst man ja Aktivitäten (aH), sofern man sich auf entsprechende Bezugssysteme (wie z. B. die von uns verwendeten Puffer von Hitchcock & Taylor, l. c.) stützt<sup>3)</sup>. Die Berechnung der Aciditätskonstanten aus den pH-Werten erfolgt nach der bekannten Formel

$$K = aH (C_B + cH) / (C_S - cH)^4. \quad (4)$$

Bei der Bestimmung scheinbarer Aciditätskonstanten muss gemäss (3) in der Gleichung (4) für die beiden H im Quotienten die Wasserstoffionenkonzentration (cH = aH/fH) und nicht die (gemessene!) Aktivität eingesetzt werden. Man erhält also:

$$K = aH (C_B + aH/fH) / (C_S - aH/fH), \quad (5)$$

1) Am. Soc. **59**, 1812 (1937); **60**, 2710 (1938).

2) Seite 1713.

3) Über paH und andere pH-Begriffe vgl. R. G. Bates, Chem. Rev. **42**, 1 (1948).

4) C<sub>B</sub>, C<sub>S</sub> = stöchiometrische Konzentration der basischen bzw. sauren Form der zu bestimmenden Säure.

wobei  $fH$  den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions bezeichnet. Für  $fH$  verwendeten wir den Wert 0,75 ( $\mu = 0,10$ ), welcher dem Gesetz von *Debye-Hückel* entspricht. Damit erhält man bei Messungen mit verschiedener stöchiometrischer Konzentration der zu bestimmenden Säure (aber gleicher ionaler Stärke) auch bei relativ grossem  $K$  ( $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$ ) übereinstimmende Werte für die Aciditätskonstanten.

Spektrophotometrische  $pK$ -Bestimmungen. Die optischen Bestimmungen werden nach der Methode von *Hammitt & Paul*<sup>1)</sup> in verdünnter Schwefelsäure (Aniline und Benzoesäuren) bzw. Borax-Lösungen (Phenole) und entsprechenden Zusätzen von  $Na_2SO_4$  bzw.  $KCl$  mit einem *Beckman-DU*-Spektrophotometer<sup>2)</sup> ausgeführt unter Benützung von zweimal aus einer Glasapparatur destilliertem,  $CO_2$ -freiem Wasser. Spurenverunreinigungen reiner Schwefelsäure verschiedener Provenienz stören z. T. stark. Die Qualität „Acidum sulfuricum ad analysin“ (*Siegfried*) ergab die besten Resultate. Alle verwendeten Glasgeräte waren aus Jenaer Glas.

Prinzip: 10,0 cm<sup>3</sup> einer  $10^{-3}$ -n. Stammlösung<sup>3)</sup> werden mit der Säurelösung auf 250 cm<sup>3</sup> gestellt. Die Absorption wird im Vergleich zu einer Säureblindlösung bei der Wellenlänge der Hauptbande der basischen Form<sup>4)</sup> sowie je 4–6  $m\mu$  ober- und unterhalb gemessen (10 mm Schichtdicke). Die gleiche Bestimmung führt man in analoger Weise mit der Stammlösung der Bezugssubstanz aus. Bei der Berechnung der  $pK$ -Werte ergeben die Messungen bei den 3 Wellenlängen Werte, die auf  $\pm 0,05$  Einheiten (Benzoesäuren  $\pm 0,08$ ) übereinstimmen. Streuung bei Parallelversuchen:  $\pm 0,04$ . Resultate vgl. Tab. 3–5.

Die Absolutgenauigkeit der spektrophotometrischen Bestimmungen ist unsicher. Das hängt vor allem von der grossen Empfindlichkeit dieser Methode gegenüber Spuren von Fremdstoffen ab, wie dies oben in bezug auf die Schwefelsäure erwähnt wurde. Diese  $pK$ -Messungen bei  $\mu = 0,10$  können mit den potentiometrischen Bestimmungen verglichen werden. Es zeigt sich, dass z. B. der spektrophotometrische Wert für Sulfanilsäure zu hoch ist. Dies sieht man auch beim Vergleich mit Präzisionsbestimmungen der thermodynamischen Konstante, die vor kurzem<sup>5)</sup> veröffentlicht wurden. Unsere Konstanten eignen sich also wohl für den verfolgten Zweck — Ermittlung der Abhängigkeit der  $\sigma$ -Werte von der Ionenstärke —, nicht aber z. B. zur Bestimmung der absoluten Grösse von  $pK_{\mu=0}$ .

Weiterhin ist darauf hinzuweisen, dass ein eventuell vorhandener Einfluss der Ionenstärke auf die Extinktion der Lösungen der 100-proz. basischen und 100-proz. sauren Form<sup>6)</sup> unberücksichtigt blieb.

#### Säurelösungen für Amine und Benzoesäuren:

$\mu = 0,0017$	: 0,020 g $H_2SO_4$ + 0,068 g $Na_2SO_4$ auf 2000 cm <sup>3</sup> ;
$\mu = 0,01$	: 0,020 g $H_2SO_4$ + 0,954 g $Na_2SO_4$ auf 2000 cm <sup>3</sup> ;
$\mu = 0,10$	: 0,020 g $H_2SO_4$ + 9,82 g $Na_2SO_4$ auf 2000 cm <sup>3</sup> .

Wegen der geringen Pufferkapazität dieser Lösungen wurde jeweils für jede Versuchsserie von Aminen bzw. Benzoesäuren für alle 3 untersuchten Isomeren Säurelösung vom gleichen Ansatz verwendet.

<sup>1)</sup> *L. P. Hammitt & M. A. Paul*, *Am. Soc.* **56**, 827 (1934); *L. P. Hammitt*, *Physical Organic Chemistry* (New York 1940), S. 322 ff.

<sup>2)</sup> Wir danken Herrn Dr. *E. Ganz*, Physik-Labor der *CIBA AG.*, unter dessen Leitung die Absorptionsmessungen durchgeführt wurden.

<sup>3)</sup> Metanil- und Sulfanilsäure unter Zusatz von 1 Äquivalent  $CO_2$ -freier  $NaOH$ .

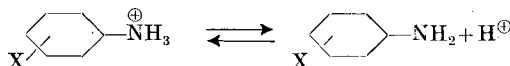
<sup>4)</sup> Da bei den Benzoesäuren die Säure beim Maximum des Benzoates auch ziemlich stark absorbiert, wurde dort eine Wellenlänge gewählt, bei der die Differenz der Extinktionen ( $E_{ArCOOH} - E_{ArCOO^-}$ ) möglichst gross ist, ohne dass man sich dabei in einem Gebiet stark steigender oder fallender Absorption befindet.

<sup>5)</sup> *R. O. Mac Laren & D. F. Swinehart*, *Am. Soc.* **73**, 1822 (1951):  $pK_{\mu=0} = 3,2273$  (25°) (EMK-Messung an Zellen ohne Überführung, vgl. *H. S. Harned & B. B. Owen*, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Kap. 15, New York 1943).

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. *I. M. Kolthoff*, *Säure-Basen-Indikatoren* (Berlin 1932), S. 338.

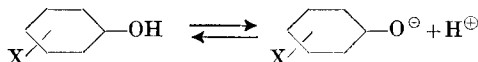
<sup>7)</sup> Die angegebene ionale Stärke bezieht sich auf die Mischung von 240 cm<sup>3</sup> Säure- und 10 cm<sup>3</sup> Stammlösung.

**Tabelle 3.**  
Aciditätskonstanten von Anilinium-Ionen.



X	$\mu$	$\lambda$ m $\mu$	Extinktion ( $4 \cdot 10^{-5}$ molar)			$\log \frac{(\text{ArNH}_2)}{(\text{ArNH}_3^{\oplus})}$	pK <sup>3)</sup>
			$E_{\text{ArNH}_3^{\oplus}}$ <sup>1)</sup>	$E_{\text{ArNH}_2}$ <sup>2)</sup>	E		
H	0,001	231	0,000	0,277	0,039	0,212-1	(4,58)
m-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,001	236	0,007	0,277	0,140	0,988-1	3,80
p-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,001	250	0,003	0,579	0,433	0,468	3,32
H	0,01	231	0,000	0,277	0,053	0,377-1	(4,62)
m-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,01	236	0,007	0,277	0,180	0,251	3,75
p-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,01	250	0,003	0,579	0,492	0,730	3,27
H	0,10	231	0,000	0,277	0,068	0,504-1	(4,71)
m-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,10	236	0,007	0,277	0,212	0,498	3,71
p-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,10	250	0,003	0,579	0,524	0,976	3,23

**Tabelle 4.**  
Aciditätskonstanten der Phenole.



X	$\mu$	$\lambda$ m $\mu$	Extinktion ( $4 \cdot 10^{-5}$ molar)			$\log \frac{(\text{ArO}^{\ominus})}{(\text{ArOH})}$	pK <sup>6)</sup>
			$E_{\text{ArOH}}$ <sup>4)</sup>	$E_{\text{ArO}^{\ominus}}$ <sup>5)</sup>	E		
p-Cl	0,002	245	0,004	0,458	0,171	0,766-1	(9,36)
m-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,002	240	0,000	0,308	0,126	0,838-1	9,29
p-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,002	254	0,019	0,730	0,448	0,182	8,95
p-Cl	0,01	245	0,004	0,458	0,174	0,777-1	(9,33)
m-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,01	240	0,000	0,308	0,137	0,903-1	9,21
p-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,01	254	0,019	0,730	0,468	0,233	8,88
p-Cl	0,10	245	0,004	0,458	0,170	0,762-1	(9,26)
m-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,10	240	0,000	0,308	0,165	0,063	8,96
p-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,10	254	0,019	0,730	0,505	0,336	8,68

<sup>1)</sup> Gemessen in ca. 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>2)</sup> Gemessen in ca. 0,0001-n. NaOH.

<sup>3)</sup> Eingeklammerte pK-Werte: Bezugssubstanzen; Wert für  $\mu = 0,10$  aus Tab. 1 (potentiometrische Bestimmung), für  $\mu = 0,01$  und 0,001 aus thermodynamischer Konstante ( $\mu = 0$ ) berechnet.

<sup>4)</sup> Gemessen in ca. 0,0001-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>5)</sup> Gemessen in ca. 0,1-n. NaOH.

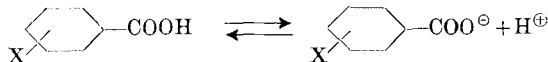
<sup>6)</sup> pK von p-Chlorphenol nach *Ch. M. Judson & M. Kilpatrick, Am. Soc. 71, 3110 (1949)*. Bei der Berechnung von  $\sigma$  in Tab. 2 wurde für die Konstante von Phenol eingesetzt:  $\mu = 0,001$ , pK<sub>0</sub> = 9,92;  $\mu = 0,01$ , pK<sub>0</sub> = 9,89;  $\mu = 0,10$ , pK<sub>0</sub> = 9,86.

## Borazolösungen für Phenole:

$\mu = 0,002^1$ ) : 0,793 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  auf 2000  $\text{cm}^3$ ;  
 $\mu = 0,01$  : 3,97 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  auf 2000  $\text{cm}^3$ ;  
 $\mu = 0,10$  : 3,81 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  + 14,02 g  $\text{KCl}$  auf 2000  $\text{cm}^3$ .

Tabelle 5.

Aciditätskonstanten der Benzoesäuren.



X	$\mu$	$\lambda$ $m\mu$	Extinktion ( $4 \cdot 10^{-5}$ molar)			$\log \frac{(\text{ArCOO}^\ominus)}{(\text{ArCOOH})}$	pK
			$E_{\text{ArCOOH}^{(2)}}$	$E_{\text{ArCOO}^\ominus^{(2)}}$	E		
H	0,001	230	0,431	0,285	0,392	0,560-1	(4,20)
m- $\text{SO}_3^-$	0,001	230	0,335	0,214	0,300	0,611-1	4,15
p- $\text{SO}_3^-$	0,001	235	0,642	0,463	0,587	0,646-1	4,11
H	0,01	230	0,431	0,285	0,379	0,743-1	(4,17)
m- $\text{SO}_3^-$	0,01	230	0,335	0,214	0,283	0,877-1	4,03
p- $\text{SO}_3^-$	0,01	235	0,642	0,463	0,560	0,927-1	3,98
H	0,10	230	0,431	0,285	0,360	0,977-1	(4,09)
m- $\text{SO}_3^-$	0,10	230	0,335	0,214	0,260	0,213	3,86
p- $\text{SO}_3^-$	0,10	235	0,642	0,463	0,523	0,298	3,77

## SUMMARY.

1. Acidity constants of the m- and p- sulphonic acid ions of phenol, benzoic acid and anilinium ion were measured in water at different ionic strengths by the potentiometric and the spectrophotometric method.

2. *Hammett's*  $\sigma$ -values of the m- and p-sulphonic group were determined. The values of the p-substituent show a mesomeric effect which is found to be weaker than that of other negative substituents.

3. It is a peculiarity of these  $\sigma$ -values that they depend on the ionic strength. The reason for this is the fact that the acidity constants of these derivatives of benzene sulphonic acid relate to the ionisation of a second proton of the molecule. Therefore the applicability of *Hammett's* equation is limited in the case of the  $\text{SO}_3^-$ -substituent.

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

<sup>1)</sup> Vgl. Fussnote 7, Seite 1720.

<sup>2)</sup> Vgl. Fussnoten 1 und 2, Seite 1721.