

212. Zur Kenntnis der Kupplungsreaktion.

6. Mitteilung¹⁾.

Primäre Salzeffekte als Mittel zur kinetischen Bestimmung der reagierenden Form der Diazokomponente

von Hch. Zollinger.

(30. VII. 53.)

Obschon heute meist angenommen wird, dass das Diazonium-Ion die in die geschwindigkeitsbestimmende Stufe der Kupplungsreaktion eintretende Form der Diazokomponente ist, steht ein direkter experimenteller Nachweis dafür bis jetzt aus. Die heutige Ansicht basiert im wesentlichen auf den elektronentheoretischen Überlegungen von *Hauser & Breslow*²⁾, die aber nicht als beweisend angesehen werden dürfen. Die kinetischen Versuche von *Wistar & Bartlett*³⁾ und *Pütter*⁴⁾ haben – abgesehen von der Ermittlung der reagierenden Form der Kupplungskomponente – nur gezeigt, dass im untersuchten Aciditätsbereich (pH 2–9) die in die Substitutionsstufe eintretende Form der Diazoverbindung in konstanter Konzentration vorliegen muss. Dies macht es unwahrscheinlich, dass es sich dabei um das Diazohydroxyd oder Diazotat handelt, da die Konzentration dieser Formen in jenen Wasserstoffionenkonzentrationen kaum pH-unabhängig ist. Für eine eingehendere Diskussion dieser Verhältnisse verweisen wir auf eine kürzlich erschienene Zusammenfassung der Arbeiten über die Kupplungskinetik⁵⁾.

Ernsthafte Zweifel an der Richtigkeit der Annahme, dass das Diazonium-Ion die reagierende Partikel bei Kupplungen sei, ergaben sich nach dem Bekanntwerden von Arbeiten von *R. Huisgen*⁶⁾ über die Umlagerung von Nitrosoacylaniliden zu Diazoacetaten. *Huisgen* zeigt, dass in Benzol-Eisessig-Gemischen das kovalente Diazoacetat neben dem ionisierten Diazoniumacetat besteht, während dieses Gleichgewicht in Benzol allein praktisch vollständig auf der Seite der nichtionisierten Verbindung liegt. Aus der Abnahme der Kupplungsgeschwindigkeit mit β -Naphthol, die bei zunehmendem Eisessiggehalt des Mediums beobachtet wird, schliesst *Huisgen*, dass das Diazoacetat und nicht das Diazonium-Ion in die Substitutionsreaktion eintritt.

¹⁾ 5. Mitteilung, *Helv.* **36**, 1070 (1953).

²⁾ *Am. Soc.* **63**, 418 (1941).

³⁾ *Am. Soc.* **63**, 413 (1941).

⁴⁾ *Angew. Ch.* **63**, 188 (1951).

⁵⁾ *Hch. Zollinger*, *Chem. Rev.* **51**, 347 (1952).

⁶⁾ *A.* **574**, 184 (1951).

Diese Ausgangslage veranlasste uns zu dem Versuch, die reagierende Form der Diazokomponente in Wasser, dem praktisch wichtigsten Lösungsmittel für Kupplungen, auf direktem Wege nachzuweisen.

An sich käme dazu das Verfahren, das *Wistar & Bartlett* sowie *Pütter* bei der Untersuchung der Kupplungskomponente anwandten, in Frage: Prüfung des Verhältnisses der Kupplungsgeschwindigkeit zu den Konzentrationen der verschiedenen Diazofornien. Aus verschiedenen Gründen wählten wir jedoch die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Ionenkonzentration. Basierend auf der Elektrolyttheorie von *Debye & Hückel* hat *J. N. Brönsted*¹⁾ bekanntlich eine Beziehung für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion von der ionalen Stärke aufgestellt. Unter gewissen Näherungsannahmen (vor allem stark verdünnte Lösungen) ergibt sich daraus die Gleichung (1). Der zweite Summand der rechten Seite von (1) ist der quantitative Ausdruck für den sogenannten primären Salzeffekt. Daraus kann leicht berechnet werden, ob an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsstufe ungeladene Molekeln, Kationen oder Anionen teilnehmen, und welches die Ladung der letztern ist.

$$\log k_{\mu} = \log k_0 + 2 Z_A Z_B \cdot \alpha \sqrt{\mu} / (1 + \beta \cdot a \cdot \sqrt{\mu}). \quad (1)$$

- k_{μ} : Geschwindigkeitskonstante bei ionaler Stärke μ ;
 k_0 : Geschwindigkeitskonstante bei ionaler Stärke $\mu = 0$;
 Z_A, Z_B : Ladung der miteinander reagierenden Partikeln A und B;
 a : Mittlerer minimaler Ionenabstand²⁾;
 α, β : Konstanten²⁾.

Wir wählten für unsere Versuche als Kupplungskomponente ein aromatisches Amin (2,6-Naphtylaminsulfosäure), weil dieses im mittleren Aciditätsbereich praktisch vollständig als Sulfosäure-Ion mit freier Aminogruppe vorliegt³⁾. Die Kupplungsgeschwindigkeiten werden deshalb durch kleine pH-Änderungen nicht beeinflusst. Dies ist wesentlich, da bei den zur Prüfung der *Brönsted*'schen Beziehung nötigen kleinen Ionenstärken die verwendbaren Puffer keine befriedigende Pufferkapazität mehr besitzen.

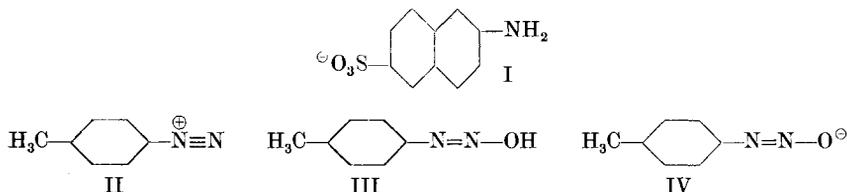
Betrachten wir zunächst Kupplungen der 2,6-Naphtylaminsulfosäure mit diazotiertem p-Toluidin in Acetatpuffern von pH 5,5–5,7! Es steht fest, dass die Kupplungskomponente als einfach negatives Ion (I, $Z_A = -1$) in die Reaktion eintritt. Der Diazokörper kann als Diazonium-Ion (II, $Z_B = +1$), als Diazohydroxyd (III, $Z_B = 0$) oder als Diazotat (IV, $Z_B = -1$) reagieren. Durch Einsetzen dieser Z_A -,

¹⁾ Z. physik. Ch. **102**, 169 (1922); **115**, 337 (1925); Chem. Rev. **5**, 265 (1928).

²⁾ Vgl. *J. N. Brönsted* (l. c.) sowie Experimenteller Teil, Gleichung (4).

³⁾ Die relativ grosse Entfernung der ionisierten Gruppe von der Reaktionsstelle hat keinen Einfluss auf die Salzeffekte; vgl. *R. F. Nielson*, Am. Soc. **58**, 206 (1938), sowie *J. M. Sturtevant*, J. Chem. Phys. **3**, 295 (1935).

bzw. Z_B -Werte in Gleichung (1) ergibt sich, dass man bei zunehmender Ionenkonzentration mit dem Diazonium-Ion eine Abnahme (negativer Salzeffekt) und mit dem Diazotat eine Zunahme (positiver Salzeffekt) der Reaktionsgeschwindigkeit erwarten muss. Im Falle, dass das Diazohydroxyd (Diazoacetat etc.) die reagierende Form ist, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit von der ionalen Stärke unabhängig sein.



Das Experiment zeigt einen negativen Salzeffekt, der die *Brönsted*'sche Gleichung erstaunlich gut erfüllt (vgl. Fig. 1). Es tritt also tatsächlich das Diazonium-Ion in die geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsstufe von Kupplungen in wässrigem Medium und mittlerem Aciditätsbereich.

Nun kann allerdings eingewendet werden, dass eine Reihe von Reaktionen bekannt ist, die der *Brönsted*'schen Gleichung nicht folgen¹⁾. Dazu sind auch Versuche von *Conant & Peterson*²⁾ über Salzeffekte von Kupplungen mit Naphtolsulfosäuren zu rechnen, die allerdings nur bis zu einer ionalen Stärke von 0,022 und nicht bis ins eigentliche *Debye-Hückel*-Gebiet verfolgt wurden.

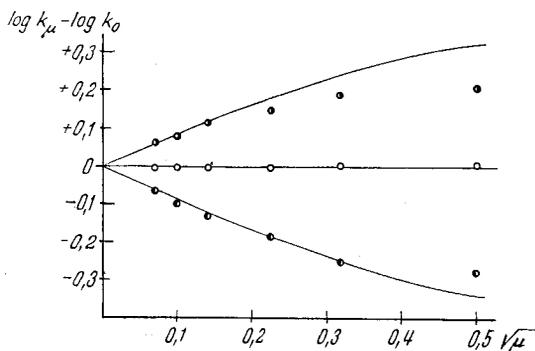


Fig. 1.

○ 4-Sulfodiazobenzol ● 2,5-Disulfodiazobenzol ○ 4-Diazotoluol

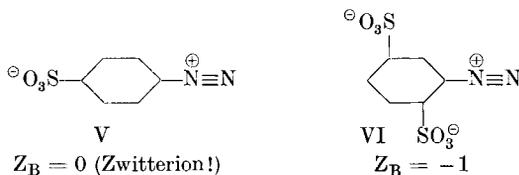
Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Kupplungen mit
2,6-Naphtylaminsulfosäure von der ionalen Stärke

Kreise: Gemessene Konstanten Kurven: Nach *Brönsted* berechnete Konstanten

¹⁾ Vgl. z. B. *V. K. La Mer, C. F. Mason, R. G. Cook & F. H. Goldman, Am. Soc.* **49**, 363, 410 (1927); **51**, 2622, 2632 (1929); *A. R. Olson & T. R. Simonson, J. Chem. Phys.* **17**, 1167 (1949).

²⁾ *Am. Soc.* **52**, 1226 (1930).

Wir zogen deshalb ausser diazotiertem p-Toluidin Diazobenzol-4-sulfosäure und Diazobenzol-2,5-disulfosäure bei. Falls diese Diazokörper auch als Diazonium-Ionen reagieren, sollten sie den Formeln V und VI entsprechen und infolgedessen keinen bzw. einen positiven Salzeffekt bei der Kupplung mit 2,6-Naphthylaminsulfosäure aufweisen.



Die kinetischen Versuche bestätigen diese Vermutung in quantitativer Weise (vgl. Fig. 1). Damit scheint es uns als bewiesen, dass die reagierende Form des Diazorestes einfach positiv geladen ist. Der Schluss, dass es sich um das Diazonium-Ion handelt, ist gerechtfertigt. Der Kupplungsmechanismus in Wasser unterscheidet sich also von demjenigen in Benzol und Benzol-Eisessig-Gemischen, den *Huisgen* untersuchte. Wie die Versuche mit sulfosäurehaltigen Diazokörpern zeigen, gilt dies auch für Verbindungen mit weitem ionisierten Substituenten. Aus kinetischen Versuchsreihen mit substituierten Diazobenzolen¹⁾ kann gefolgert werden, dass die Reaktion überall²⁾ über den gleichen Mechanismus geht, d. h. über das Diazonium-Ion. Diese Frage möchten wir vorläufig einzig bei Diazophenolen offen lassen, deren Verhalten bei Kupplungen Abweichungen zeigt.

Die früher aufgestellte kinetische Gleichung für die Azokupplung in wässrigem Medium³⁾ enthielt die stöchiometrische Konzentration der Diazokomponente. Sie kann nun präzisiert werden und geht für Amin- bzw. Phenolkupplungen in (2) bzw. (3) über:

$$d(\text{Az})/dt = k [\text{Ar}-\text{N}_2^{\oplus}] [\text{R}-\text{NH}_2], \quad (2)$$

$$d(\text{Az})/dt = k [\text{Ar}-\text{N}_2^{\oplus}] [\text{R}-\text{O}^{\ominus}]. \quad (3)$$

Wir haben in den Gleichungen (2) und (3) nur das Diazonium-Ion berücksichtigt. Das will nicht sagen, dass andere Formen der Diazokomponente, insbesondere das Diazohydroxyd, in wässrigem Medium überhaupt nicht kupplungsfähig sind. Exakter wären die Gleichungen (2a) und (3a), bei denen als 2. Summanden die Reaktion des Diazohydroxyds einbezogen ist.

$$d(\text{Az})/dt = k_1 [\text{Ar}-\text{N}_2^{\oplus}] [\text{R}-\text{NH}_2] + k_2 [\text{Ar}-\text{N}_2-\text{OH}] [\text{R}-\text{NH}_2] \quad (2a)$$

$$d(\text{Az})/dt = k_1 [\text{Ar}-\text{N}_2^{\oplus}] [\text{R}-\text{O}^{\ominus}] + k_2 [\text{Ar}-\text{N}_2-\text{OH}] [\text{R}-\text{O}^{\ominus}] \quad (3a)$$

¹⁾ Vgl. 7. Mitteilung dieser Reihe, *Helv.* **36**, 1730 (1953).

²⁾ Vergleichbare Reaktionsbedingungen (Medium, Temperatur usw.) vorausgesetzt.

³⁾ *Hch. Zollinger & C. Wittwer*, *Helv.* **35**, 1211 (1952); *Hch. Zollinger*, *Chem. Rev.* **51**, 351 (1952).

⁴⁾ (Az): Stöchiometrische Konzentration der Azoverbindung.

$[\text{Ar}-\text{N}_2^{\oplus}]$: Effektive Konzentration des Diazonium-Ions.

$[\text{R}-\text{NH}_2]$: Effektive Konzentration des freienamins.

$[\text{R}-\text{O}^{\ominus}]$: Effektive Konzentration des Phenolat-Ions.

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Aus früheren Versuchen über die Aciditätsabhängigkeit der Kupplung und den hier ausgewerteten Salzeffekten können wir jedoch schliessen, dass dieser 2. Summand praktisch kein Gewicht hat. Dies kommt davon her, dass entweder die Konstante k_2 , die Konzentration des Diazohydroxyds $[\text{Ar}-\text{N}_2-\text{OH}]$ oder diese beiden Werte sehr klein sind. Elektronentheoretische Überlegungen lassen vermuten, dass in einem polaren Lösungsmittel die Konzentration $[\text{Ar}-\text{N}_2-\text{OH}]$ wohl stets klein ist. Über den Wert von k_2 gegenüber k_1 können noch keine Aussagen gemacht werden. Aus reaktionstheoretischen Gründen wäre zwar gerade die Kenntnis dieser Grössen sehr interessant, da sie allein Aussagen über die Reaktionsfähigkeit des Diazohydroxyds gegenüber dem Diazonium-Ion erlauben würden.

Die Kupplung von Diazobenzol-4-sulfosäure ist insofern noch von Interesse, da es sich um eine Reaktion eines (als Ganzes ungeladenen) Zwitterions mit einem Anion handelt. Bei höhern Ionenkonzentrationen wäre es deshalb möglich, dass das zweite, der Ionenstärke direkt proportionale Glied der *Debye-Hückel'schen* Beziehung für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions sich kinetisch bemerkbar macht. Die aus (4) entwickelte Gleichung (5)¹⁾ sagt, dass hier ein sehr kleiner positiver Salzeffekt möglich ist. Bei unserer Reaktion lässt sich dies nicht sicher sagen, da der Effekt zwar vorhanden ist, aber innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode liegt.

$$-\log f = Z^2 \alpha \sqrt{\mu} / (1 + \beta a \sqrt{\mu}) - b\mu \quad (4)$$

$$k = k_0 (1 + b\mu) \quad (5)$$

Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen auf Kupplungen mit Phenolen zu übertragen. Vorversuche haben gezeigt, dass bei Phenolen nach Berücksichtigung des dort nicht zu vernachlässigenden sekundären Salzeffektes analoge Resultate zu erwarten sind. Dies mag, wie wir hoffen, zu einer Erklärung der erwähnten unverständlichen Befunde von *Conant & Peterson* führen.

Experimenteller Teil.

a) *Herstellung der Farbstoffe.* 4'-Methyl-benzol-1'-azo-1-(2-amino-6-sulfo)naphthalin (A) ist bereits beschrieben worden³⁾.

4'-Sulfo-benzol-1'-azo-1-(2-amino-6-sulfo)-naphthalin (B). Eine in üblicher Weise hergestellte Diazosuspension aus 17,3 g isomerenfreier Sulfanilsäure (0,10 Mol) wird bei 5–10° zu 0,11 Mol 2,6-Naphtylaminsulfosäure, 3 g Soda, 100 cm³ 4-n. Natriumacetatlösung und 300 cm³ Wasser gegeben. Nach beendeter Kupplung wird abfiltriert und der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag aus 400 cm³ Wasser unter Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung umgefällt. Ausbeute: 18 g.

0,3103 g Subst. verbrauchten 9,97 cm³ 0,1-n. TiCl₃, entsprechend 32,7% (M = 407,4)⁴⁾.

2',5'-Disulfo-benzol-1'-azo-1-(2-amino-6-sulfo)-naphthalin (C). Herstellung analog wie beim Sulfanilsäurefarbstoff. Umkristallisiert aus 100 ccm Wasser. Ausbeute: 37,6 g.

0,3720 g Subst. verbrauchten 21,63 cm³ 0,1-n. TiCl₃, entsprechend 70,9% (M = 487,4).

Alle Farbstoffe erwiesen sich bei der papierchromatographischen Reinheitsprüfung (Phenol-Wasser) als isomerenfrei.

b) *Farbmessungen.* Extinktionsmaxima⁵⁾ in Acetatpuffern (pH: 5,60): Farbstoff A: 432 m μ ; Farbstoff B: 445 m μ ; Farbstoff C: 447 m μ .

¹⁾ Vgl. z. B. *K. J. Laidler*, *Chemical Kinetics* (New York 1950), S. 131; *A. A. Frost & R. G. Pearson*, *Kinetics and Mechanism* (New York 1953), S. 140.

²⁾ f = Aktivitätskoeffizient; b = Konstante. Übrige Bezeichnungen wie bei (1).

³⁾ *Hch. Zollinger & C. Wittwer*, *Helv.* **35**, 1218 (1952), im folgenden durch l. c. bezeichnet.

⁴⁾ Die Mikrotitrationen wurden im mikroanalytischen Labor der CIBA unter der Leitung von Dr. *H. Gubser* ausgeführt.

⁵⁾ Die Absorptionskurven wurden im Physik-Labor der CIBA (Leitung: Dr. *E. Ganz*) mit einem *General Electric* Recording Spectrophotometer aufgenommen.

Für die kinetischen Messungen wurden Lumetron-Kolorimeter, Modell 402 E und 402 EF mit einem Filter von $440\text{ m}\mu$ verwendet.

c) *Reaktionslösungen.* Lösungen für Kupplungen mit p-Diazotoluol: 0,02 Mol 2,6-Naphtylaminsulfosäure (Na-Salz), 0,08 Mol Natriumacetat und 0,01 Mol Eisessig werden in Wasser gelöst und auf 10 l gestellt. Je 1000 cm^3 dieser Stammlösung wird mit der nötigen Menge KCl zur Erreichung der gewünschten ionalen Stärke versetzt (vgl. Tabelle 1) und auf 2000 cm^3 verdünnt. Die Lösungen sind also 10^{-3}-n. in bezug auf die Kupplungskomponente.

Lösungen für Kupplungen mit 4-Sulfo- und 2,5-Disulfodiazobenzol: 0,002 Mol 2,6-Naphtylaminsulfosäure (Na-Salz) werden in Wasser gelöst und auf 100 cm^3 gestellt. 10 cm^3 dieser Lösung werden mit 0,1 Mol Natriumacetat, 0,01 Mol Eisessig und Wasser auf 10 l verdünnt. Je 1000 cm^3 dieser Lösung werden analog wie oben eingestellt (vgl. Tab. 1): Es resultiert eine 10^{-5}-n. 2,6-Naphtylaminsulfosäurelösung.

Tabelle 1.

10^{-3}-n. und 10^{-5}-n. Naphtylaminsulfosäure-Lösungen.

Lösung		I	II	III	IV	V	VI
KCl auf 2000 cm^3		0,49 Mol	0,19 Mol	0,09 Mol	0,03 Mol	0,01 Mol	—
μ		0,25	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005
pH ¹⁾	10^{-3}-n.	5,53	5,58	5,62	5,67	5,69	5,70
	10^{-5}-n.	5,60	5,63	5,67	5,70	5,71	5,72

Die Lösungen werden beim Stehen am Tageslicht bereits nach wenigen Std. violettstichig fluoreszierend; sie müssen deshalb im Dunkeln aufbewahrt und innert spätestens 24 Std. verwendet werden.

d) *Kinetische Messung.* Im Prinzip erfolgte die Messung in bekannter Weise (l. c.): $5\text{ cm}^3 10^{-3}\text{-n.}$ Diazolösung werden mit 495 cm^3 der oben beschriebenen 2,6-Naphtylaminsulfosäure-Lösungen zur Reaktion gebracht. Temperatur: $10,0^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ (l. c. $20,0^{\circ}$!).

Am gleichen Tag werden aus einem Ansatz Diazolösung alle 6 Kupplungen mit den Puffern verschiedener ionaler Stärke (I—VI von Tab. 1), die aus derselben Stammlösung hergestellt wurden, durchgeführt. Dadurch werden die Streuungen, die sich bei Parallelversuchen unter Verwendung verschiedener Ansätze ergeben (ca. $\pm 3\%$), ausgeschaltet.

Der früher (l. c., Tab. S. 1221) beobachtete Gang der aus verschiedenen Zeitpunkten berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) bei der Kupplung mit p-Diazotoluol konnte auf die simultan verlaufende Zersetzungsreaktion der Diazoverbindung zurückgeführt werden. Bei der rechnerischen Behandlung dieses Systems als 2 Parallelreaktionen 1. Ordnung²⁾ oder durch graphische Extrapolierung der nach verschiedenen Zeiten (t) ermittelten Konstanten einer einfachen Reaktion 1. Ordnung auf $t = 0$ kann die richtige Konstante der Kupplung erhalten werden.

Während die p-Diazo-toluol-Kupplung pseudomonomolekular verläuft (100facher Überschuss der Kupplungskomponente!), befinden sich beide Reaktionsteilnehmer der Versuche mit 4-Sulfo- und 2,5-Disulfo-diazobenzol im stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Die Konstanten werden also nach der Gleichung für Reaktionen II. Ordnung berechnet.

Die Tab. 2 enthält neben den experimentell bestimmten Konstanten die aus der Brønsted'schen Gleichung (1) berechneten Werte, wobei k_0 aus der experimentellen Konstante für $\mu = 0,005$ ermittelt wurde. Es geht daraus hervor, dass die Brønsted'sche Beziehung im Bereich der Konzentrationen, bei denen sie gültig ist ($\mu \leq 0,01$), erfüllt wird.

¹⁾ Gemessen mit Metrohm-pH-Meter E 148C und Normalglaselektroden. Streuung bei wiederholten Messungen und mit verschiedenen Ansätzen der Pufferlösungen $\pm 0,04$ -pH-Einheiten.

²⁾ Die zur Berechnung der Kupplungsgeschwindigkeitskonstanten verwendete Gleichung wird im Experimentellen Teil der nachfolgenden 7. Mitteilung dieser Reihe abgeleitet.

Tabelle 2.

Experimentelle und nach *Brönsted* berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Diazo- komponente	Konz. der 2,6-Naphtyl- aminsulfo- säure	μ	k (Liter·Mol ⁻¹ · sec ⁻¹)	log k (exp.)	log k (nach <i>Brönsted</i>) ¹⁾
4-Diazo- toluol	10 ⁻³ -n.	0	—	—	0,47–1
		0,005	0,255	0,406–1	0,41–1
		0,01	0,235	0,371–1	0,38–1
		0,02	0,219	0,340–1	(0,35–1)
		0,05	0,194	0,288–1	(0,29–1)
		0,10	0,166	0,220–1	(0,23–1)
		0,25	0,159	0,201–1	(0,14–1)
4-Sulfo- diazobenzol	10 ⁻⁵ -n.	0	—	—	1,83
		0,005	68,1	1,833	1,83
		0,01	67,4	1,829	1,83
		0,02	68,1	1,833	(1,83)
		0,05	66,7	1,824	(1,83)
		0,10	68,5	1,836	(1,83)
		0,25	68,7	1,837	(1,83)
2,5-Disulfo- diazobenzol	10 ⁻⁵ -n.	0	—	—	1,59
		0,005	45,0	1,653	1,65
		0,01	46,9	1,671	1,68
		0,02	50,8	1,706	(1,71)
		0,05	55,0	1,740	(1,77)
		0,10	60,0	1,778	(1,83)
		0,25	62,5	1,796	(1,92)

Die Konstante α der Gleichung (1) für 10⁰ beträgt nach (6)²⁾ unter Einsetzung des Wertes 83,98 für die Dielektrizitätskonstante D des Wassers bei dieser Temperatur³⁾ 0,496. Für $\beta \cdot a$ in (1) wurde der Mittelwert 1,0 eingesetzt. Für eine Berechnung des mittleren minimalen Ionenabstandes (a) genügt die Genauigkeit der kinetischen Messungen selbstverständlich nicht.

$$\alpha = 1,82 \cdot 10^6 / [(DT)^{3/2}] \quad (6)$$

SUMMARY.

1. The rates of the azo coupling reactions of diazo-p-toluene, diazobenzene-4-sulphonic acid and diazobenzene-2,5-disulphonic acid with 2,6-naphthylaminesulphonic acid are measured at ionic strengths between 0.005 and 0.25.

2. The reactions with diazo-p-toluene and diazobenzene-2,5-disulphonic acid have a negative and a positive primary salt effect,

¹⁾ Die Werte für $\mu \geq 0,02$ sind eingeklammert, weil bei höheren ionalen Stärken die *Brönsted*'sche Gleichung nicht mehr gilt.

²⁾ Vgl. *P. Debye & E. Hückel*, *Physik. Z.* **24**, 185, 305 (1923).

³⁾ Nach *F. H. Drake, G. W. Piece & M. T. Dow*, *Phys. Rev.* (2) **35**, 613 (1930); vgl. auch *G. G. Manov, R. G. Bates, W. J. Hainer & S. F. Acree*, *Am. Soc.* **65**, 1765 (1943).

respectively, corresponding fairly well to *Brönsted's* equation in solutions of ionic strength below 0.02. The reaction with diazobenzene-4-sulphonic acid is practically independent of the ionic strength.

3. This is the first direct proof for the intervention of the diazonium ion as the active reactant in coupling in aqueous solution. Therefore it seems that the coupling mechanism in this medium does not coincide with that in organic solvents, studied by *Huisgen*.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

213. Zur Kenntnis der Kupplungsreaktion.

7. Mitteilung¹⁾.

Kinetische Messung des Einflusses von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des Benzoldiazonium-Ions

von *Hch. Zollinger*.

(30. VII. 53.)

In einer Zusammenfassung über die Kinetik der Kupplung²⁾ ist darauf hingewiesen worden, dass bei einigen Messungen der Reaktion verschieden substituierter Diazobenzole mit der gleichen Kupplungskomponente, die wir der neuern Literatur dieses Gebietes entnehmen, der Einfluss der Substituenten nur sehr ungenau den Erwartungen entsprach.

Dies wurde am Beispiel der Anwendung der *Hammett'schen* Beziehung³⁾ auf die von *Conant & Peterson*⁴⁾ beschriebenen Kupplungen von Diazobenzol, Diazotoluol und p-Bromdiazobenzol mit 2-Naphtol-3,6-disulfosäure gezeigt. Es hätten dazu auch andere der von diesen Autoren beschriebenen Kupplungen herangezogen werden können. Die Geschwindigkeitskonstanten der von *Elofson, Edsberg & Meckerty*⁵⁾ veröffentlichten Versuche mit 1-Phenylpyrazolon erfüllen die *Hammett'sche* Beziehung ebenfalls nur sehr mangelhaft⁶⁾. Noch offensichtlicher treten die unklaren Verhältnisse des Substituenteneinflusses zutage, wenn man die Reaktionsfähigkeit des p-Bromdiazobenzols mit derjenigen von p-Sulfodiazobenzol auf Grund der Messungen von *Conant & Peterson* vergleicht: Mit 2-Naphtol-3,6-disulfosäure koppelt die Sulfoverbindung rascher als das Bromderivat, mit 1,3,8- und 2,6,8-Naphtoldisulfosäure ist es gerade umgekehrt! Es scheint also, dass bei diesen Reaktionen der Substituenteneinfluss auf die Diazokomponente nicht in reiner Form zutage tritt.

¹⁾ 6. Mitteilung: *Helv.* **36**, 1723 (1953).

²⁾ *Hch. Zollinger*, *Chem. Rev.* **51**, 347 (1952).

³⁾ *L. P. Hammett*, *Physical Organic Chemistry* (New York 1940), S. 186 ff.

⁴⁾ *Am. Soc.* **52**, 1220 (1930).

⁵⁾ *J. Elektrochem. Soc.* **97**, 166 (1950).

⁶⁾ Vgl. *Hch. Zollinger*, *Kinetik und Mechanismus der Kupplungsreaktion*, Habilitationsschrift Universität Basel (1951), S. 77.