

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 entnahmen, 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.

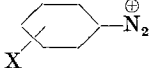
Dies veranlasste uns, Kupplungsreaktionen zu suchen, bei denen die Wirkung der Substituenten besser untersucht werden kann. Es zeigte sich, dass sich dafür die Kupplungen mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure gut eignen und dass auch eine Phenolkupplung, diejenige mit 2,6-Naphtolsulfosäure, befriedigende Resultate liefert.

Aus den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 11 verschiedenen substituierten Diazobenzolen mit diesen beiden Kupplungskomponenten (Tab. 1) geht hervor, dass die Kupplungsfähigkeit dieser Diazoverbindungen in bestimmter Weise von den Substituenten abhängt. Diese Reihenfolge entspricht nicht nur qualitativ den Erwartungen, die man auf Grund der Erfahrungen der Substitutionen an Benzolderivaten kennt. Wesentlich ist, dass diese Reaktionen im Gegensatz zu frühern Kombinationen mit andern Kupplungskomponenten auch quantitativ auswertbar sind. Sie erfüllen die *Hammett*'sche Beziehung:

$$\log k - \log k_0 = \rho \sigma^{-1}. \quad (1)$$

Tabelle 1.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k substituiertes Diazobenzole mit 2,6-Naphtylamin- und 2,6-Naphtol-sulfosäure (k in Liter·Mol⁻¹·sec⁻¹; $\mu = 0,25; 20,0^0$).

Diazokomponente 	k (in Liter·Mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)	
	2,6-Naphtylamin-sulfosäure	2,6-Naphtol-sulfosäure
p-OCH ₃	0,078	33,5
p-CH ₃	0,33	168
m-CH ₃	0,85	286
H	2,24	740
m-OCH ₃	4,80	1198
p-Cl	16,42	3350
2,5-Di-SO ₃ ⁻	84,2	
m-Cl	87,8	10700
p-SO ₃ ⁻	105,3	
m-NO ₂	2000	
p-NO ₂	2240	

Aus den Messungen ergeben sich folgende Werte für die Reaktionskonstante ρ :

Aminkupplung (2,6-Naphtylaminsulfosäure): $\rho = +4,26$;

Phenolkupplung (2,6-Naphtolsulfosäure) : $\rho = +3,85$.

Mit diesen Konstanten und den von *Hammett* angegebenen σ -Werten der Substituenten lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten

¹⁾ k = Kupplungsgeschwindigkeitskonstante des substituierten Diazobenzols; k_0 = Kupplungsgeschwindigkeitskonstante von Diazobenzol mit der gleichen Kupplungskomponente; σ = Substituentenkonstante; ρ = Reaktionskonstante.

dieser Kupplungen berechnen. Wie die Figur 1 zeigt, ist die Übereinstimmung der nach (1) berechneten Konstanten mit den experimentellen Werten überraschend gut.

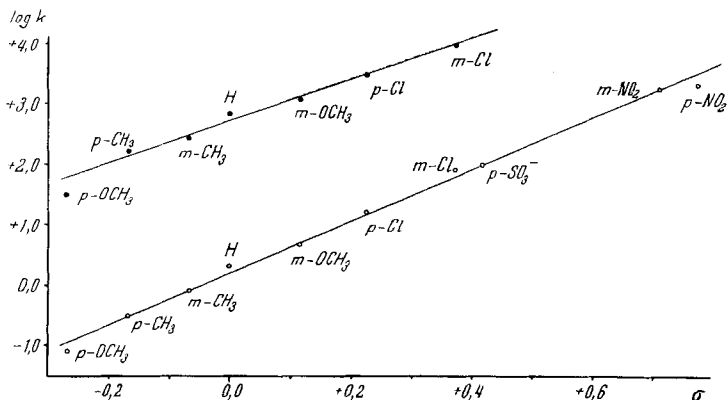


Fig. 1.

Einfluss von Substituenten auf die Kupplungsgeschwindigkeit von Benzoldiazonium-Ion mit 2,6-Naphtolsulfosäure (●) und 2,6-Naphtylaminsulfosäure (○) in Abhängigkeit der Substituentenkonstante von *Hammett*.

Davon ausgenommen ist der $p\text{-SO}_3^-$ -Substituent, für den ein σ -Wert von +0,42 eingesetzt werden müsste, der wesentlich höher ist als der aus Gleichgewichtsdaten ermittelte Wert für $\sigma_{p\text{-SO}_3^-}$. Darauf wurde bereits bei der kritischen Betrachtung der σ -Werte der Sulfogruppe an anderer Stelle hingewiesen¹): Für Kupplungen mit Diazobenzolen, die einen ionisierten Substituenten tragen, kann die *Hammett*'sche Beziehung nicht mehr verwendet werden.

Aus diesen Versuchen lassen sich einige Schlüsse von allgemeiner Bedeutung ziehen:

1. Mit Hilfe der erwähnten ρ -Werte lässt sich für andere Kupplungen von 2,6-Naphtylamin- und von 2,6-Naphtolsulfosäure mit ca. 40 verschiedenen in *m*- oder *p*-Stellung substituierten Diazobenzolen die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen.

2. Für die $p\text{-NO}_2$ -Gruppe existieren bekanntlich 2 σ -Werte, je nach dem ob sich in *p*-Stellung ein Elektronenakzeptor (z. B. COOH) oder ein Donator (z. B. NH_2) befindet ($\sigma = +0,778$ bzw. $+1,27$). Dass bei Kupplungen der kleinere Wert eingesetzt werden muss, war zu erwarten, da ja der Diazonium-Rest ein sog. negativer Substituent (Elektronenakzeptor) ist. Interessant ist dagegen, dass *p*-Methoxydiazobenzol langsamer kuppelt, als man nach *Hammett* erwarten würde. Das scheint uns dafür zu sprechen, dass in dieser Verbindung eine Resonanz zwischen diesen beiden Substituenten vorhanden ist (Ia – Ib). Dadurch wird das Diazonium-Ion gegenüber dem Reaktions-

¹) Helv. 36, 1711 (1953).

knäuel (transition state) der Kupplung energetisch begünstigt, was in der gegenüber der Theorie verringerten Reaktionsgeschwindigkeit zutage tritt.



3. Die Phenolkupplung hat eine kleinere Reaktionskonstante ρ als die der Amine. Das heisst mit andern Worten, dass die Kupplung von Phenol weniger stark durch die Substituenten der Diazokomponente beeinflusst wird. Diese Erkenntnis hat einige praktische Bedeutung für die selektive Kupplung von Aminonaphtolen. Wir haben früher¹⁾ die 2,6-Naphtylamin- und 2,6-Naphtolsulfosäure als Modelle für die Untersuchung der sog. sauren bzw. alkalischen Kupplung von Aminonaphtolen verwendet. Aus den ρ -Werten kann nun abgeleitet werden, dass negative Substituenten in der Diazokomponente die saure (und umgekehrt positive Reste die alkalische) Kupplung von Aminonaphtolen begünstigen. Die präparative Herstellung reiner Oxyazoverbindungen dieser Kupplungskomponenten ist also mit negativ substituierten Diazokomponenten schwieriger. Umgekehrt verhält es sich mit Aminoazofarbstoffen bzw. mit positiv substituierten Komponenten. Wir möchten beifügen, dass wir dies an Beispielen der technischen Azochemie bestätigen konnten.

Experimenteller Teil.

a) *Herstellung der Farbstoffe.* Alle Azoverbindungen wurden in üblicher Weise²⁾ hergestellt, durch Umkristallisieren gereinigt und papierchromatographisch auf ihre Einheitlichkeit geprüft. Gehaltsbestimmung durch Titantitration³⁾ (s. Tabelle 2).

b) *Verwendete Pufferlösungen* (pH mit der Glaselektrode bei 20° gemessen). Zusammensetzung in Mengen pro Liter:

pH = 2,09: 10 cm³ 1-n. HCl + 17,9 g KCl;

pH = 4,61: 1,361 g CH₃COONa, 3H₂O + 0,600 g CH₃COOH + 18,9 g KCl;

pH = 5,60: 6,80 g CH₃COONa, 3H₂O + 0,300 g CH₃COOH + 14,9 g KCl;

pH = 6,43: 1,791 g Na₂HPO₄, 12H₂O + 1,561 g NaH₂PO₄, 2H₂O + 16,75 g KCl.

c) *Kinetische Messungen.* Wie beschrieben⁴⁾. Sämtliche Kupplungen, ausgenommen diejenige von p-Methoxy-diazobenzol mit 2,6-Naphtylamin-sulfosäure sowie von p-Methoxy-, p-Methyl- und unsubstituiertem Diazobenzol mit 2,6-Naphtolsulfosäure, sind von Nebenreaktionen der Diazokomponente begleitet. Es konnte in orientierenden Versuchen gezeigt werden, dass es sich dabei um Zersetzungsreaktionen handelt, die angenähert nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verlaufen. Bei den Kupplungen, die die Kupplungskomponente im grossen Überschuss enthalten, kann deshalb der gesamte Verlauf als System zweier paralleler Reaktionen 1. Ordnung betrachtet werden.

¹⁾ Helv. **35**, 1215 (1952).

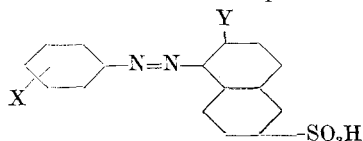
²⁾ Vgl. Helv. **35**, 1218 (1952); **36**, 1723 (1953).

³⁾ Die Titrations wurden im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA unter Leitung von Dr. H. Gubser ausgeführt.

⁴⁾ Helv. **35**, 1218 (1952).

Tabelle 2.

Darstellung von Benzol-1'-azo-1-naphtalin-6-sulfosäuren.



X	Y	Ausbeute ¹⁾ g	Mol	Gehalt %	Absorptions- maximum ²⁾ m μ
p-OCH ₃	NH ₂	32,8	357,3	82,8	432, 454
p-CH ₃	NH ₂	38,0	341,3	75,5	432
m-CH ₃	NH ₂	32,2	341,3	88,0	432
H	NH ₂	30,5	327,3	89,0	432
m-OCH ₃	NH ₂	30,7	357,3	89,8	440
p-Cl	NH ₂	32,8	361,8	89,6	452
2,5-Di-SO ₃ ⁻	NH ₂	37,6	487,4	70,9	447
m-Cl	NH ₂	30,7	361,8	84,4	448
p-SO ₃ ⁻	NH ₂	18,0	407,4	32,7	445
m-NO ₂	NH ₂	26,5	372,3	73,7	455
p-NO ₂	NH ₂	36,1	372,3	68,1	496
p-OCH ₃	OH	33,0	358,4	92,1	500
p-CH ₃	OH	32,0	342,3	69,5	490
m-CH ₃	OH	36,6	342,3	82,2	486
H	OH	32,4	328,3	98,8	484
m-OCH ₃	OH	34,8	358,4	88,1	484
p-Cl	OH	29,5	362,8	89,2	484
m-Cl	OH	31,0	362,8	89,2	480

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

D: Konzentration der Diazoverbindung;

Az: Konzentration der gebildeten Azoverbindung;

N: Summe der Konzentrationen der Nebenprodukte aus den Diazoverbindungen;

 k_K : Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der Kupplung; k_N : Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung aller Nebenreaktionen zusammen;

k: Geschwindigkeitskonstante der Abnahme der Diazokonzentration, vgl. Gleichung (10);

t: Zeit.

Die Indices 0 und ∞ bezeichnen Konzentrationen bei $t = 0$ bzw. $t = \infty$.

Für die Abhängigkeit der Diazokonzentration von der Zeit gilt:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D} \quad (2)$$

Dabei ist

$$D = D_0 - (Az + N). \quad (3)$$

Für das Verhältnis von Nebenprodukts- und Azokonzentration gelten folgende Beziehungen:

$$dN/dt = k_N D, \quad (4)$$

$$dAz/dt = k_K D, \quad (5)$$

¹⁾ 0,1-Mol-Ansatz, umkristallisiert.²⁾ Gemessen in den zur Kupplung verwendeten Pufferlösungen (vgl. Tab. 3) mit einem *General Electric* Recording Spectrophotometer.

beziehungsweise

$$dN/dAz = k_N/k_K. \quad (6)$$

Da in unserm Fall $Az_0 = 0$ und $N_0 = 0$ ist, so entspricht das Konzentrationsverhältnis (hier mit q bezeichnet) in jedem Zeitpunkt, also auch bei $t = \infty$ dem Geschwindigkeitskonstantenverhältnis:

$$N/Az = N_\infty/Az_\infty = k_N/k_K = q. \quad (7)$$

Experimentell bestimmt wird

$$(D_0 - Az_\infty)/Az_\infty = q. \quad (8)$$

Durch Einsetzen von (3) und (8) in (2) erhält man

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D_0 - Az(1+q)}. \quad (9)$$

Die uns interessierende Konstante der Kupplungsreaktion (k_K) erhält man aus dem nach (9) bestimmten Wert für k mit Hilfe von (7) und (10) in einfacher Weise:

$$k_K + k_N = k; \quad (10)$$

$$k_K = \frac{1}{t(1+q)} \ln \frac{D_0}{D_0 - Az(1+q)}. \quad (11)$$

Einige der untersuchten Kupplungen lassen sich nicht mit Gleichung (11) auswerten, da beide Reaktionsteilnehmer in äquivalenten Konzentrationen zugegeben werden. Obschon eine Integration simultaner Reaktionen 1. und 2. Ordnung möglich ist¹⁾, haben wir sie als einfache Reaktionen 2. Ordnung betrachtet und die aus verschiedenen Zeitpunkten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten auf $t = 0$ extrapoliert.

Die Messungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Zusammenstellung der kinetischen Messungen.
Diazokonzentration überall 10^{-5} .n.

X ²⁾	Y ²⁾	Konzentration der Kupplungs- komponente	pH	Filter	k_K (Liter·Mol ⁻¹ · sec ⁻¹)
p-OCH ₃	NH ₂	10 ⁻² .n.	5,60	440	0,078
p-CH ₃	NH ₂	10 ⁻³ .n.	5,60	440	0,33
m-CH ₃	NH ₂	10 ⁻³ .n.	5,60	440	0,85
H	NH ₂	10 ⁻³ .n.	5,60	440	2,24
m-OCH ₃	NH ₂	10 ⁻⁴ .n.	5,60	440	4,80
p-Cl	NH ₂	10 ⁻⁴ .n.	5,60	440	16,42
2,5-Di-SO ₃ ⁻	NH ₂	10 ⁻⁵ .n.	5,60	440	84,2
m-Cl	NH ₂	10 ⁻⁵ .n.	5,60	440	87,8
p-SO ₃ ⁻	NH ₂	10 ⁻⁵ .n.	5,60	440	105,3
m-NO ₂	NH ₂	10 ⁻⁴ .n.	2,09	465	2000
p-NO ₂	NH ₂	10 ⁻⁵ .n.	2,09	490	2240
p-OCH ₃	OH	10 ⁻² .n.	6,34	490	33,5
p-CH ₃	OH	10 ⁻³ .n.	6,34	490	168
m-CH ₃	OH	10 ⁻³ .n.	6,34	490	286
H	OH	10 ⁻² .n.	4,61	490	740
m-OCH ₃	OH	10 ⁻² .n.	4,61	490	1198
p-Cl	OH	10 ⁻⁴ .n.	5,60	490	3350
m-Cl	OH	10 ⁻³ .n.	4,61	490	10700

¹⁾ Vgl. z.B. *W. G. Young & L. J. Andrews, Am. Soc.* **66**, 421 (1944).

²⁾ Bezeichnung wie bei Tabelle 2.

Die Genauigkeit der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde bereits früher¹⁾ diskutiert. Aus den dort angegebenen Gründen müssen bei den Kupplungen mit 2,6-Naphtolsulfosäure für Fehlerquellen die gleichen Grenzen ($\pm 15\%$) angenommen werden. Da der damals noch unerklärte Gang der bei verschiedenen Zeitpunkten nun durch die oben erklärte Berücksichtigung der parallelen Nebenreaktionen weitgehend ausgeschaltet werden konnte, darf bei allen Reaktionen mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure, die oberhalb des Puffergebietes dieser Komponente ($pK = 3,79$) ausgeführt werden, eine Fehlermöglichkeit von 10% angenommen werden: Diese Kupplungen sind ja unabhängig von der Genauigkeit der pH- und pK-Bestimmungen.

Auf die Geschwindigkeiten der Nebenreaktionen dieser Kupplungen, deren Konstante k_N analog wie k_X berechnet werden kann, sind wir hier nicht eingegangen, da wir diese Vorgänge in grösserm Zusammenhang und mit andern Methoden untersuchen möchten.

SUMMARY.

1. The coupling rates of 11 substituted benzene diazonium ions with 2,6-naphtylaminesulphonic acid and with 2,6-naphtolsulphonic acid are measured under the same conditions (ionic strength = 0.25 ; 20.0°C).

2. In contrast to the reactions with other coupling components the rate constants of the mentioned coupling reactions agree with *Hammett's* equation for substituted benzene derivatives.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

214. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen.

1. Mitteilung.

Das dielektrische Inkrement von Aminosäuren in Lösungsmittelgemischen

von T. Gäumann²⁾ und Hs. H. Günthard.

(17. IX. 53.)

Die erste Messung der Dielektrizitätskonstante einer wässrigen Aminosäurelösung erfolgte durch *Hedestrand*³⁾. Später wurden die Messungen an wässrigen Lösungen und z. T. an Lösungen von Aminosäuren in Mischungen von Wasser-Alkohol und Wasser-Dioxan weiter ausgedehnt, wobei insbesondere die Arbeiten von *Devoto* und *Wyman*⁴⁾ zu erwähnen sind. Alle derartigen Untersuchungen ergaben überein-

¹⁾ Helv. **35**, 1222 (1952).

²⁾ Auszug aus der Dissertation von T. Gäumann, ETH. 1953, Nr. 2269.

³⁾ G. Hedestrand, Z. physikal. Ch. **135**, 36 (1928).

⁴⁾ Zusammenstellung der bisher gemessenen Resultate: J. Wyman, Chem. Rev. **19**, 213 (1936); E. J. Cohn & J. T. Edsall, Proteins, Amino Acids and Peptides as Dipolar Ions, New York 1943; G. Oster & J. Kirkwood, Am. Soc. **66**, 946 (1944).