

Zur Analyse wurde in Ammoniaklösung mit Tierkohle behandelt und das heisse hellgelbe Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Man erhält so III in feinen, hellgelben Nadeln, die sich oberhalb 280° langsam verfärben.

$C_5H_3N_3S_3$	Ber. C 29,83	H 1,50	S 47,79%
	Gef. „ 30,03	„ 1,71	„ 47,78%

5-Amino-7-mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin (IV). 5 g Sulfat der Verbindung XIV wurden in 200 cm³ 98-proz. Ameisensäure 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Substanz löste sich sehr leicht mit gelber Farbe. Nach ca. 3 Std. begannen sich wenig blassgelbe Kristalle abzuscheiden. Es wurde auf 0° gekühlt und filtriert. Die Mutterlauge wurde im Vakuum stark eingeengt und wiederum auf 0° gekühlt. Das ausgefallene Material wurde filtriert und mit der ersten Fraktion vereinigt. Man erhielt feine, blassgelbe Stäbchen, die sich bei 300° noch nicht zersetzten. Ausbeute 3 g (76%). Zur Analyse wurde aus verdünnter NaOH in der Hitze umgefällt.

$C_5H_4N_4S_2$	Ber. C 32,59	H 2,19	S 34,81%
	Gef. „ 33,33	„ 2,31	„ 35,26%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt (E. Thommen).

SUMMARY.

Several 7-mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidines were synthesised from 4,6-dimercapto-5-amino-pyrimidines by reaction with formic acid. The 4,6-dimercapto-pyrimidines were obtained in good yields from the corresponding 4,6-dihydroxypyrimidines by reaction with phosphorus pentasulfide in pyridine.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

40. Grundlagen der Wirkung von Sulfamid- und Methylsulfongruppen in Farbstoffen: Hammett's σ -Werte und Solvatationseffekte¹⁾.

1. Mitteilung über Komplexfarbstoffe
von Hch. Zollinger und C. Wittwer.

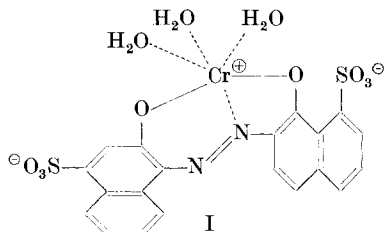
(23. XII. 55.)

1. Bedeutung der Methylsulfon- und Sulfamidgruppe als Substituenten in Chromkomplexfarbstoffen.

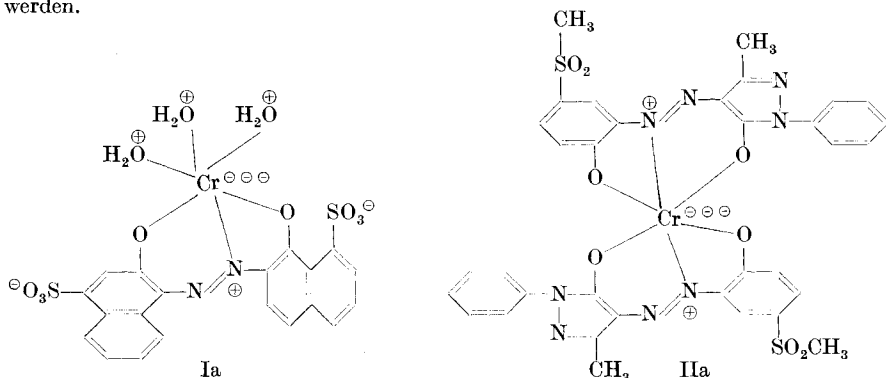
Bis vor einigen Jahren sind unter den in Substanz metallisierten Wollfarbstoffen mit wenigen Ausnahmen nur sogenannte 1:1-Komplexe (1 Äquivalent Metall auf 1 Äquivalent Farbstoff) von sulfogruppenhaltigen Monoazoverbindungen von Bedeutung gewesen. Als charakteristisches Beispiel ist in Formel I das Anion des Neolanblaus

¹⁾ Die experimentellen Untersuchungen waren im wesentlichen bereits 1952 ausgeführt.

2G, wie es in saurer, wässriger Lösung vorliegt, dargestellt. In Substanz chromierte Verbindungen vom 1:2-Typ haben sich bis vor kurzem nur in Einzelfällen für die Wollfärberei als interessant erwiesen. W. Widmer²⁾ hat die wesentlichen chemischen und koloristischen Unterschiede der 1:2- und 1:1-Komplexe beschrieben.



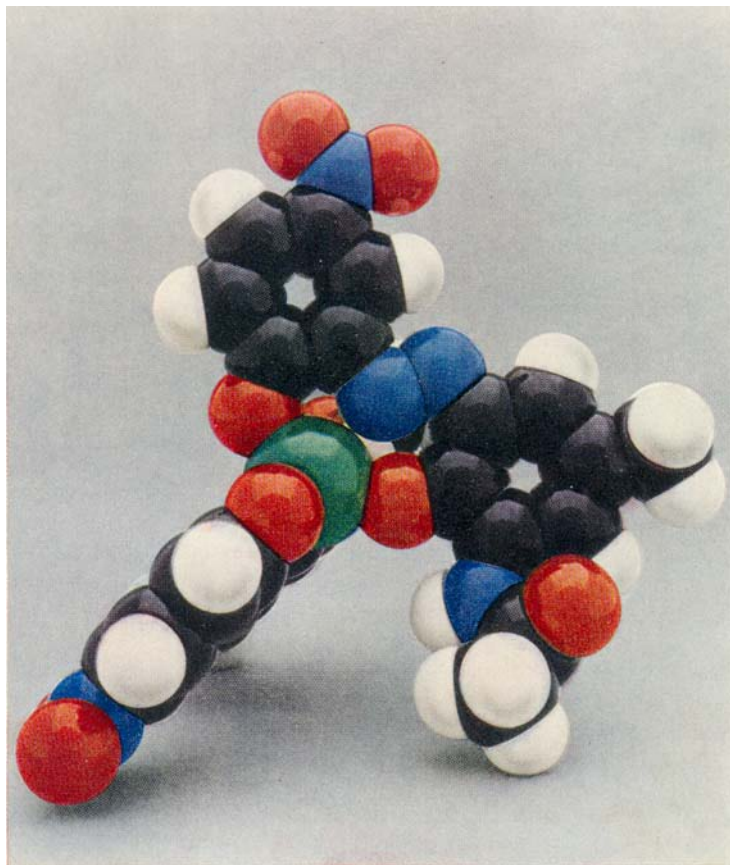
Es erscheint uns am Platze, hier auf eine zwar formale, aber aus didaktischen und andern Gründen sehr wesentliche Frage hinzuweisen: Die Schreibweise der sogenannten Nebervalenzen des Metallatoms in Komplexen. Die in den Formeln I, II und III angewandte Art ihrer Bezeichnung (---) ist diejenige der klassischen Komplexchemie. Sie hat einen entscheidenden Nachteil, indem sie zwischen Haupt- und Nebervalenzen unterscheidet. Das ist unseres Erachtens wohl die wichtigste Ursache dafür, dass noch heute mancherorts die Ansicht herrscht, die Nebervalenzbindung sei schwächer oder von sekundärer Bedeutung. Dabei hat die moderne Theorie eindeutig ergeben, dass Haupt- und Nebervalenzen das gleiche sind, nämlich Elektronenpaarbindungen, entstanden durch Überlappung von atomaren Elektronenwolken (orbitals). Woher die beiden Elektronen stammen, ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Eine Schreibweise mit ausgezogenen Valenzstrichen, wie sie Formeln Ia und IIa illustrieren, ist zwar heute noch ungebräuchlich, stimmt aber mit den neuern Erkenntnissen besser überein. Wir sehen in ihnen höchstens den Nachteil, dass sie durch die verschiedenen Ladungszeichen (zur Kennzeichnung der stöchiometrischen Wertigkeit der Atome) etwas unübersichtlich werden.



In den letzten Jahren ist von der *J. R. Geigy AG.* und der *CIBA Aktiengesellschaft* eine neue Farbstoffklasse des 1:2-Typs in den Handel gebracht worden; es sind dies die sogenannten Irgalan- bzw. Cibalan-Farbstoffe. In chemischer Beziehung ist an ihnen besonders bemerkenswert, dass die den Metallkomplexen zugrunde liegenden

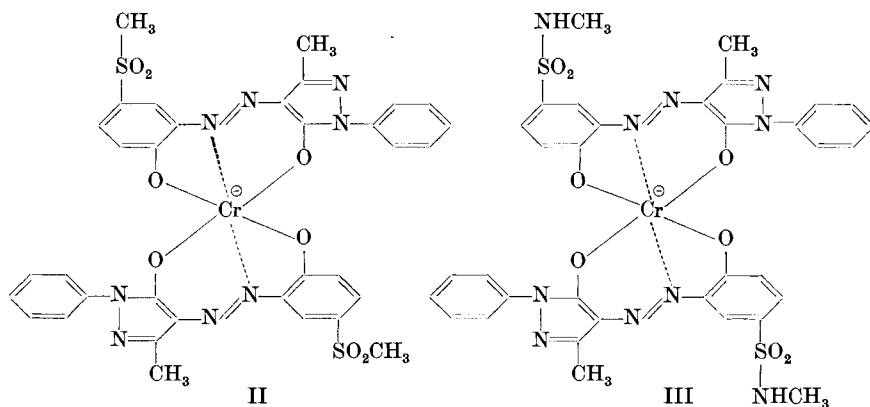
²⁾ Chimia 5, 77 (1951).

Tafel I.



o, o'-Dihydroxyazoverbindungen keine Substituenten enthalten, welche im neutralen oder schwach sauren pH-Bereich unter Bildung eines Farbstoffanions dissoziieren (Sulfo- und Carboxylgruppen). In der Tafel ist das Molekelmodell eines 1:2-Chromkomplexes dargestellt. Es soll zeigen, wie die beiden planar gebauten Azobenzolreste im Raum senkrecht aufeinanderstehen und durch das (grün bezeichnete) Chromatom starr verbunden sind³⁾. Dieser sterische Aufbau derartiger 1:2-Chromazokomplexe kann aus folgenden Gründen als gesichert erachtet werden: Eine Deformation des planar gebauten Azobenzolsystems ist wegen seines aromatischen Charakters nur in ganz unbedeutendem Masse möglich. Die senkrechte Anordnung der beiden Farbstoffteile um das Chromoktaeder entspricht derjenigen der Chromkomplexe einfacher Azo- und Azomethinmodelle, die *P. Pfeiffer & S. Saure*⁴⁾ in optische Antipoden aufspalten konnten. Dies schliesst einen planaren Bau des ganzen Metallkomplexions aus.

Die meisten Handelsprodukte dieser neuen Farbstoffklasse enthalten Alkylsulfon- oder Sulfamid-Gruppen. II und III stellen Farbstoffanionen dar, die als charakteristische Beispiele Patenten der beiden erwähnten Firmen zugrunde liegen⁵⁾.



Patentangaben⁶⁾ haben uns dazu angeregt, an Modellsubstanzen die Wirkungsweise des Methylsulfon- mit derjenigen des Sulfamidrestes zu vergleichen. Im folgenden wird über Versuche berichtet, die nähern Einblick in die Art der elektrischen Wirkung dieser beiden Gruppen auf das aromatische System geben. Ausserdem wird dadurch

³⁾ In der Tafel ist die Distanz zwischen dem Cr-Atom und dem einen N-Atom der Azobrücke etwas zu gross. Die Nebenvalenzbindung Cr...N erfordert eine teilweise Durchdringung der Cr- und N-Kalotten.

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 935 (1941).

⁵⁾ Farbstoff II: S.P. 265105, *J. R. Geigy AG.*; Farbstoff III: S.P. 303522, *CIBA Aktiengesellschaft.*

⁶⁾ DBP. 842089 und 870305, *J. R. Geigy AG.*

ermöglicht, diese Substituenten mit Resten, die einen ähnlichen Einfluss auf das Reaktionsverhalten der aromatischen Kerne haben, in Beziehung zu setzen. Daraus lässt sich entscheiden, ob diese elektrischen Effekte für die färberischen Qualitäten der Irgalan- und Cibalan-Farbstoffe überhaupt wesentlich sind.

2. Anwendung der *Hammett*'schen Beziehung.

Die elektrische Wirkung von Methylsulfon- und Sulfamidgruppen auf das aromatische System wurde durch die Messung ihres Einflusses auf die Reaktionsfähigkeit eines weiteren Substituenten am aromatischen Kern ermittelt. Zu diesem Zweck eignet sich sehr gut die Beziehung von *Hammett*⁷⁾ für Reaktionen m- und p-substituierter Benzole, die wir schon für einen verwandten Substituenten, die SO_3^- -Gruppe, benutzten^{8a)}:

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

k = Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstante des m- oder p-substituierten Benzolderivates,

k_0 = entsprechende Konstante des unsubstituierten Benzolderivates,

ρ = von der Reaktion (Gleichgewicht) abhängige Konstante,

σ = vom Substituenten abhängige Konstante.

Die Methylsulfongruppe wurde bereits vor einigen Jahren durch 2 Arbeitskreise in dieser Richtung untersucht: Von *H. Kloosterziel & H. J. Backer*⁹⁾ einerseits, *F. G. Bordwell & G. D. Cooper*¹⁰⁾ andererseits sind an einigen Reaktionen und Gleichgewichten die für den Substituenten charakteristischen σ -Werte berechnet worden. Wir haben in gleicher Weise den SO_2NH_2 -Rest untersucht. Zu diesem Zweck haben wir die Aciditätskonstanten der Benzoesäure und des Anilinium-Ions sowie die der entsprechenden Verbindungen mit einer Sulfamidgruppe in m- oder p-Stellung potentiometrisch in Wasser bei einer Ionenstärke $\mu = 0,10$ und bei $25,0^\circ$ bestimmt.

In der Tab. 1 sind die σ -Werte der m- und p-Sulfamidgruppe zusammengestellt, die mit Gleichung (1) für die beiden Gleichgewichtstypen berechnet wurden. Zum Vergleich sind die σ -Werte der Methylsulfongruppe¹¹⁾ und des Sulfosäurerestes^{8a)} beigelegt. Weshalb auch die Konstanten des Cyan-Substituenten¹²⁾ angeführt sind, wird im nächsten Kapitel diskutiert.

⁷⁾ *L. P. Hammett*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 96 (1937); *Physical Organic Chemistry* (New York 1940), S. 186 ff.; *H. H. Jaffé*, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).

^{8a)} *Hch. Zollinger, W. Büchler & C. Wittwer*, *Helv.* **36**, 1711 (1953); ^{8b)} *ibid.* S. 1713, Fussnote 1, und S. 1714—1716.

⁹⁾ *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 295 (1952).

¹⁰⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1058 (1952).

¹¹⁾ Nach den Angaben von *H. Kloosterziel & H. J. Backer*⁹⁾ bzw. *F. G. Bordwell & G. D. Cooper*¹⁰⁾.

¹²⁾ Nach *L. P. Hammett*⁷⁾ bzw. *J. D. Roberts & E. A. Mc Elhill*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 628 (1952), für die Benzoesäurederivate in wässrigem Medium.

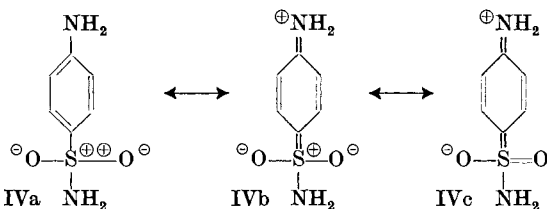
Tabelle 1.

 σ -Werte der Methylsulfonyl-, Sulfamid- und Sulfoxygruppe.

	Anilin- derivate	Benzoessäure- derivate
Verwendete ρ -Werte	2,767	1,000
m-SO ₂ CH ₃	0,68	0,56
m-SO ₂ NH ₂	0,65	0,55
m-SO ₃ [⊖] ($\mu = 0,10$) .	0,39	0,31
m-SO ₃ [⊖] ($\mu = 0$) . .	0,30	—
m-CN	0,68	0,52
p-SO ₂ CH ₃	1,14	0,68
p-SO ₂ NH ₂	0,94	0,62
p-SO ₃ [⊖] ($\mu = 0,10$) .	0,58	0,37
p-SO ₃ [⊖] ($\mu = 0$) . .	0,49	—
p-CN	1,00	0,65

Für die Sulfoxygruppe sind z.T. 2 Werte angegeben: Zunächst diejenigen, die aus unseren, bei der Ionenstärke $\mu = 0,10$ gemessenen Gleichgewichtskonstanten ermittelt wurden. Ausserdem sind von den beiden Anilinsulfosäuren die Werte aufgeführt, die *R. D. Mc Coy & D. F. Swinehart*¹³⁾ aus neueren Präzisionsbestimmungen der Ionisationskonstanten, die auf unendlich kleine Verdünnung extrapoliert wurden, berechneten. Wie wir bereits an anderer Stelle^{8b)} eingehend erörterten, sind die σ -Werte von ionisierten Substituenten abhängig von der Ionenstärke. Aus diesem Grund sind die Konstanten der Sulfoxygruppe nur in beschränktem Masse mit den übrigen vergleichbar.

Wie zu erwarten, ist der σ -Wert des p-ständigen Sulfamidrestes beim Anilinderivat bedeutend grösser als bei der entsprechenden Benzoessäure. Dies entspricht dem Verhalten der Methylsulfonyl- und der Sulfoxygruppe. Dieser Unterschied in den σ -Werten ist ein sicherer Nachweis für die Mesomeriefähigkeit (— M-Effekt nach *Ingold*^{14a)}) des Sulfamidsubstituenten. Ob die Mesomerie der SO₂NH₂- mit der NH₂-Gruppe im Sulfanilamid dabei durch eine Erweiterung des Elektronenoktetts des Schwefels (in der semipolaren Form der SO₂-Gruppe) in ein Dezett bedingt ist (Grenzformeln IVa–IVb) oder sich dabei sogar ein Dodezett (IVc) ausbildet, kann selbstverständlich mit dieser Methode nicht entschieden werden.



¹³⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4708 (1954).

¹⁴⁾ *C. K. Ingold*, *Structure and Mechanism*, London 1953, a) S. 73ff.; b) S. 67ff.

Aus IVa ist weiterhin ersichtlich, dass der Sulfamidrest wie alle die Gruppe $>\text{SO}_2$ enthaltenden Substituenten auch elektrostatisch Elektronen anzieht: Er besitzt einen $-I$ -Effekt nach *Ingold*^{14b}).

Recht instruktiv ist der Einfluss der Gruppe X auf die Wirkung des Substituenten $-\text{SO}_2\text{X}$ in aromatischen Systemen, wobei X CH_3 , NH_2 oder O^\ominus bedeutet. Man sieht, dass die σ -Werte der m- und der p-Derivate des Anilins und der Benzoesäure stets von CH_3 über NH_2 zu O^\ominus abnehmen. Mit andern Worten wird die acidifizierende Wirkung der SO_2 -artigen Substituenten in der Reihe $\text{SO}_2\text{CH}_3 > \text{SO}_2\text{NH}_2 > \text{SO}_2-\text{O}^\ominus$ kleiner.

Das lässt sich leicht erklären, da die „externe“ Gruppe X auf den SO_2 -Teil des ganzen Substituenten ebenfalls elektrische Effekte ausübt. In der Reihe $\text{CH}_3 < \text{NH}_2 < \text{O}^\ominus$ nimmt der $+M$ -Effekt zu und schwächt deshalb den $-I$, $-M$ -Effekt des ganzen Substituenten SO_2X .

Man würde demnach eigentlich erwarten, dass in den Sulfamiden der $-I$, $-M$ -Effekt, im Verhältnis zu dem der Methylsulfone, viel stärker geschwächt ist, da die NH_2 -Gruppe leicht Elektronen abgeben kann, während dies bei Methylresten nur dank der Hyperkonjugation in sehr schwachem Masse möglich ist. Dass der Unterschied der σ -Werte von Sulfamiden und Methylsulfonen nicht grösser ist, führen wir darauf zurück, dass die externen Reste NH_2 und CH_3 eine entgegengesetzte elektrostatische Wirkung zeigen: NH_2 hat einen $-I$, CH_3 einen $+I$ -Effekt.

Analog lässt sich diese Wirkung „externer“ Reste an Substituenten auch bei den σ -Konstanten von Carbonylderivaten verfolgen. Einige σ -Werte für $-\text{CO}-\text{X}$ -Substituenten in m-Stellung machen dies deutlich:

$-\text{CO}-\text{H}$	$\sigma_{\text{meta}} = 0,382$
$-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\sigma_{\text{meta}} = 0,306$
$-\text{CO}-\text{NH}_2$	$\sigma_{\text{meta}} = 0,280$
$-\text{CO}-\text{O}^\ominus$	$\sigma_{\text{meta}} = 0,104$

Auch hier dürfte der $+M$ -Effekt dieser externen Gruppen die schwächer acidifizierende Wirkung im Vergleich zum Aldehydrest ($-\text{CO}-\text{H}$) verursachen.

3. Diskussion der Wirkung der Methylsulfon- und der Sulfamidgruppe in Metallkomplexen.

Vor allem scheint uns erwähnenswert, dass sich diese beiden Substituenten in ihrem Verhalten nur sehr wenig unterscheiden. Auf diese Tatsache wird später noch näher eingegangen. Zunächst interessiert uns eher die Frage, ob andere Substituenten, die ähnliche σ -Werte und damit auch elektrische Effekte von gleicher Art wie diese beiden Gruppen haben, in diesen Farbstoffen ebenfalls gleich wirken.

Aus der Tab. 1 sieht man, dass die σ -Werte des Cyanrestes denjenigen der Methylsulfon- und Sulfamidgruppe weitgehend entsprechen. Falls nun die elektrischen Effekte der Sulfon- und Sulfamidreste die Ursache der Löslichkeit und der koloristischen Eigenschaften der neuen Chromkomplexfarbstoffe sind, sollten auch die analogen CN-haltigen Verbindungen als Farbstoffe dieses neuen Typs verwendbar sein.

Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall. Sulfon- und Sulfamidgruppen können normalerweise in diesen Farbstoffen nicht durch CN ersetzt werden. Daraus schliessen wir, dass diese elektrischen Effekte für den Charakter der neutralziehenden Chromkomplexfarbstoffe nicht allein entscheidend sind.

Welches sind nun aber die physikalischen Eigenschaften, in denen sich Sulfone und Sulfamide von den Nitrilen unterscheiden? Es ist dies die Solvatation in polaren Lösungsmitteln, insbesondere Wasser.

Sulfone und Sulfamide vermögen in ausgeprägtem Masse in Wasser H_2O -Molekeln als Solvathülle anzulagern – eine Eigenschaft, die den Nitrilen grösstenteils abgeht.

Um dies zu demonstrieren, vergleichen wir die Löslichkeit in Wasser und die Wasserdampfflüchtigkeit der Toluolderivate, welche in p-Stellung durch SO_2CH_3 , SO_2NH_2 und CN substituiert sind (Tab. 2): das Nitril unterscheidet sich stark von den beiden Sulfoderivaten. Die Löslichkeit bei 25° und 80° ist merklich schlechter; p-Tolunitril ist leicht wasserdampfflüchtig, während p-Toluylmethylsulfon und besonders p-Toluolsulfamid fast nicht mit Wasserdampf abgetrieben werden können.

Tabelle 2.

Wasserlöslichkeit und Wasserdampfflüchtigkeit von Toluolderivaten $CH_3-C_6H_4-X(p)$.

X	Löslichkeit bei 25°		Löslichkeit bei 80°		Wasserdampfflüchtigkeit	
	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/kg H_2O	Mol/kg H_2O
$-SO_2NH_2$	3,98	0,0233	29,7	0,174	0,034	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$-SO_2CH_3$	1,75	0,0103	21,4	0,126	0,34	$2,0 \cdot 10^{-3}$
$-CN$	0,362	0,0031	3,62	0,031	60,9	$5,2 \cdot 10^{-1}$

Daraus lässt sich schliessen, dass die wesentliche Wirkung der Methylsulfon- und Sulfamidreste in den neutralziehenden Chromkomplexfarbstoffen vor allem in ihrer wasserlöslichmachenden Eigenschaft liegt. Im Gegensatz zu den Sulfo- und Carboxylgruppen sind es jedoch nicht ionisierte Substituenten, was bekanntlich ihr gegenüber den Neolanfarbstoffen verschiedenes färberische Verhalten auf Proteinfasern und Polyamiden erklärt¹⁵⁾. Die am Stickstoff nicht substituierte

¹⁵⁾ W. Widmer & E. Krählenbühl, *Textil-Praxis* **8**, 491 (1953); H. R. Hirsbrunner, *ibid.* **8**, 501 (1953); *Textil-Rundschau* **8**, 12 (1953).

Sulfamidgruppe gibt nach Messungen von *A. V. Willi*¹⁶⁾ erst in deutlich alkalischem Medium ein Proton ab, und auch der Sulfanilidrest geht erst im schwach alkalischen Gebiet in das entsprechende Anion über¹⁷⁾.

Dass diese spezifische Eigenschaft der beiden Gruppen auf der Solvataion – Anlagerung von H₂O-Molekeln über Wasserstoffbrücken – beruht, geht auch aus den grossen Smp.-Depressionen hervor, die man bei feuchten Sulfonen und Sulfamiden beobachtet (p-Toluolsulfamid: 38°; p-Toluylmethylsulfon: 13°). Der Cyanrest zeigt unter gleichen Verhältnissen eine viel geringere Depression (p-Tolunitril: 3°).

Zusammenfassend geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass sich Methylsulfon- und Sulfamidgruppe weder in den elektrischen Eigenschaften noch in der Solvataion wesentlich¹⁸⁾ unterscheiden. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass beide Gruppen als charakteristische Substituenten in neutralziehenden 1:2-Chromkomplexfarbstoffen des Handels vorhanden sind. Selbstverständlich wäre es falsch, nun anzunehmen, dass sich bei allen diesen Farbstoffen immer Sulfamid- durch Sulfongruppen (und umgekehrt) ersetzen lassen. Die koloristischen Eigenschaften eines Einzelfarbstoffes können zum Teil durch individuelle Faktoren beeinflusst sein¹⁹⁾. Es wäre vermessen, darüber auf Grund von Modellversuchen allgemein gültige Regeln aufzustellen.

Experimenteller Teil.

1. Modellsubstanzen. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden nach bekannten Methoden hergestellt oder standen als technische Produkte zur Verfügung. Sämtliche Substanzen wurden durch Umkristallisieren (bei den Toluolderivaten nach vorangegangener Destillation) gereinigt.

	Smp. (nicht korr.)	pK
m-Aminobenzolsulfamid . .	141°	2,90 (± 0,03)
p-Aminobenzolsulfamid . .	163°	2,10 (± 0,05)
Benzoessäure-m-sulfamid . .	249°	3,54 (± 0,02)
Benzoessäure-p-sulfamid . .	271—274° (Zers.)	3,47 (± 0,02)
p-Tolunitril	28° (trocken); 25° (feucht)	—
p-Toluolsulfamid	134° (trocken); 96° (feucht)	—
p-Toluyl-methylsulfon . .	86° (trocken); 75° (feucht)	—

2. Bestimmung der pK-Werte. In üblicher Weise²⁰⁾ wurden mit Hilfe eines Metrohm-pH-Meters (Modell 148-C) und *Beckman*-Normal-Gläselektroden (gegen eine

¹⁶⁾ *Helv.* **39**, 46 (1956): Benzolsulfamid pK = 10,00.

¹⁷⁾ *A. V. Willi & J. F. Stocker*, *Helv.* **38**, 1281 (1955): pK = 8,31.

¹⁸⁾ Ob der etwas stärker ausgeprägten Solvataion der Sulfamidgruppe, wie sie sich aus den Resultaten der Tab. 2 und den Feuchtigkeitsdepressionen der Smp. ergibt, eine wesentliche, allgemein gültige Bedeutung zukommt, scheint uns aus solchen Modellversuchen nicht entscheidbar.

¹⁹⁾ Beispiele dafür findet man in einer Arbeit von *G. Schetty*, *J. Soc. Dyers and Col.* **71**, 705 (1955).

Kalomelektrode) Neutralisationskurven von $4 \cdot 10^{-3}$ -n. Lösungen in 0,1-n. KCl (CO_2 -frei) bei 25° aufgenommen. Die pK-Werte wurden aus verschiedenen Punkten der Kurven berechnet. Da es sich hier um verhältnismässig stark saure Ammoniumionen und Carbonsäuren handelt, sind bei der Berechnung der Aciditätskonstanten die früher^{8a}) gemachten Bemerkungen zur Definition derartiger bestimmter pK-Werte zu beachten. Als Vergleichspuffer wurden HCl-, Tartrat- und Phthalatpuffer nach *D. I. Hitchcock & A. C. Taylor*²⁰⁾ verwendet. Resultate siehe oben.

3. Löslichkeitsbestimmungen (Tab. 2). Ca. 20 cm³ einer Lösung der zu bestimmenden Substanz, die bei ca. $5-10^0$ über der Messtemperatur (25° bzw. 80°) gesättigt ist, wird in ein Kochglas, das sich in einem Thermostat-Wasserbad befindet, gegeben. Man fügt noch etwas Substanz zu (Bodenkörper!) und verschliesst das Kochglas mit einem Gummistopfen, durch den ein Luftleitungsrohr und eine an ein Glasrohr angeschmolzene feine Glasfritte von 6 mm Durchmesser eingeführt werden. Die Glasfritte befindet sich ca. 1 cm vom Boden des Kochglases entfernt. Das Kochglas wird 4–6 Std. im Thermostat belassen; während dieser Zeit durchspült man die Glasfritte stündlich einmal mit der Lösung durch vorsichtiges Ansetzen von Druckluft am Einleitungsrohr und Rückblasen durch das Glasfrittenrohr. Zur Messung der Löslichkeit werden ca. 10 cm³ der Lösung durch die Glasfritte ausgeblasen. Die Lösung wird gewogen und dann mit Wasser so verdünnt, dass sie für eine Absorptionsmessung im *Beckman*-DU-Spektrophotometer geeignet ist (p-Tolunitril: 100- bis 1000fach, Sulfon und Sulfamid 1000- bis 10000fach, je nach Temperatur). Die Extinktionsmessungen (p-Toluolsulfamid: 265 m μ ; p-Toluylmethylsulfon: 264 m μ ; p-Tolunitril: 232,5 m μ) erfolgten gegen 10^{-4} - bis 10^{-5} -m. Eichlösungen der Modellsubstanzen. — Streuung: Sulfon und Sulfamid bei 25° : $\pm 7\%$, bei 80° : $\pm 10\%$, Nitril: $\pm 25\%$. Die grössere Streuung beim Nitril kommt wahrscheinlich davon her, dass kleine Tröpfchen dieser bei den Messtemperaturen flüssigen Verbindung durch die Glasfritte dringen, trotzdem beim Nitril die Glasfritte in eine nicht gesättigte Lösung eingeführt und die Sättigung erst nachher durch Substanzzugabe erreicht wurde (flüssiges Nitril schwimmt teilweise auf der Wasseroberfläche!).

4. Bestimmung der Wasserdampflichkeit (Tab. 2). 0,001 Mol p-Toluolsulfamid, 0,001 Mol p-Toluylmethylsulfon bzw. 0,05 Mol p-Tolunitril werden in 100 cm³ Wasser aufgenommen; bei 730–735 mm Hg werden 50–70 cm³ abdestilliert (beim Nitril muss am Schluss noch Nitril im Destillationskolben vorhanden sein!). Das Destillat wird wie oben im Spektrophotometer gemessen (die Sulfamidlösung unverdünnt, die Sulfonlösung fünffach verdünnt). Beim p-Tolunitril ist die gravimetrische Bestimmung bequemer. Das Destillat wird gewogen und auf $0-5^0$ gekühlt; das jetzt fest gewordene Nitril wird abfiltriert, getrocknet und gewogen. — Streuung: $\pm 5\%$.

5. Feuchtschmelzpunkte (siehe S. 354). Je 0,002 Mol p-Toluolsulfamid, p-Toluyl-methylsulfon bzw. p-Tolunitril werden mit je 0,144 cm³ Wasser (0,008 Mol) in einem glasierten Mörser vermahlen. Die Smp.-Bestimmung erfolgt bei Smp. über 100^0 in zuge-schmolzenen Röhrechen.

Molekülmodell (Tafel I): Das Modell wurde mit Atomkalotten im Maßstab $10^8:1$ hergestellt. Abgesehen vom speziell angefertigten Chromatommodell wurden sie uns von Herrn Prof. Dr. *Hans Kuhn* (Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel, jetzt Universität Marburg a. L.) in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Die Photographie wurde im Mikrophoto-Labor (Herr *N. Bigler*) unserer Färberei aufgenommen.

SUMMARY.

1. *Hammett's* σ -values of the substituent $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ are determined. There are two values for this substituent if it is in p-position of the reacting substituent. This shows that the sulphamide group involves a $-M$ effect.

²⁰⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1812 (1937).

2. The σ -values of the sulphamide group are compared with the corresponding values of the methylsulphone, the sulphonic acid and the nitrile.

3. It can be shown that the mesomeric effect of the sulphamide and the methylsulphone group is not primarily important for the specific technical effect of these substituents in neutral dyeing chromium complex dyestuffs of the 1:2 type. The cyano substituent, a group with similar electric qualities, can not be used for these dyestuffs because of its much smaller solvation in aqueous medium.

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

41. Infrarot-Spektren von Cyclanonen.

I. Intensität und Halbwertsbreite der 6- μ -Bande

von T. Bürer und Hs. H. Günthard.

(5. I. 56.)

1. Einleitung.

Messungen des elektrischen Dipolmoments von Cyclanonen, die wir früher in unserem Laboratorium durchführten¹⁾, ergaben eine deutliche Abhängigkeit von der Ringgrösse. Danach durchläuft das Dipolmoment dieser Molekeln in benzolischer Lösung beim Cyclohexanon ein Maximum von 3,08 D, beträgt fast gleich viel für Cycloheptanon und fällt dann ab, um beim Cyclodecanon den im wesentlichen konstanten Wert von ca. 2,75 D (entsprechend dem der aliphatischen gesättigten Ketone) zu erreichen. Dieser Verlauf schien sich bisher nicht durch eine einfache elektrostatische Theorie der Influenz durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung erklären zu lassen²⁾. Da das Dipolmoment der Cyclanone der ganzen Molekel zuzuordnen ist, diese aber besonders bei den grösseren Ringen viele Konstellationen zeigen kann, wäre es von Interesse, das elektrische Dipolmoment der CO-Gruppe selber zu kennen. Eine Möglichkeit hiezu bietet, wenn auch in beschränktem Masse, die Messung der Intensität der Absorption im Infrarot bei 6 μ und ihrer Obertöne. Allerdings lässt sich

¹⁾ Hs. H. Günthard & T. Gäumann, *Helv.* **34**, 39 (1951).

²⁾ Zur Zeit scheint es, dass die Beeinflussung des atomaren Dipols des Sauerstoff-Atoms infolge einer Abhängigkeit des Hybridisierungszustandes von der Konstellation der zur Ketogruppe benachbarten CH₂-Gruppen ein qualitatives Verständnis erlaubt.