

193. Weitere Untersuchungen über Salzeffekte bei Azokupplungen: Einfluss der Ionenstärke auf Phenolkupplungen und technologische Anwendung von Salzzusätzen¹).

12. Mitteilung zur Kenntnis der Kupplungsreaktion²)

von **Hch. Zollinger**.

(6. VII. 56.)

1. Problemstellung.

Die Erforschung der Grundlage der Azokupplung mit modernen physikalisch-chemischen Methoden begann 1930. *Conant & Peterson*³) veröffentlichten damals ihre Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kupplungsgeschwindigkeit einiger Phenole (meist Naphtholsulfosäuren) von der Acidität des Mediums. Sie konnten feststellen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung des pH-Wertes um eine Einheit um das Zehnfache stieg. Sie schlossen daraus, dass der eigentlichen Substitution ein Gleichgewicht vorgelagert sei. Sie nahmen an, dass es sich um das Gleichgewicht Diazonium-Ion \rightleftharpoons Diazohydroxyd handle und dass die letztere Form mit freiem, undissoziiertem Phenol kupple.

Conant's Ansicht über die Kupplungsfähigkeit des Diazohydroxyds wurde scheinbar gestützt durch einige Messungen von *Brönsted's*chen Salzeffekten: Bei 4 Kupplungskombinationen waren keine oder nur geringe Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten, wenn die ionale Stärke variiert wurde.

Obschon dies in der erwähnten Arbeit nicht ausdrücklich als ein für einen Substitutionsmechanismus mittels des Diazohydroxyds als elektrophilem Reagens erbrachter Nachweis aufgestellt wurde, scheinen jene Autoren doch der Ansicht gewesen zu sein, dass ihre Beobachtungen über die Salzeinflüsse mit der *Brönsted's*chen Theorie in Einklang stehen, wenn das Diazohydroxyd reagiert.

Vor einigen Jahren haben wir unsererseits Versuche in der gleichen Richtung ausgeführt⁴). Wir fanden bei unsern Kupplungskombinationen Salzeffekte, die sehr gut mit der *Brönsted's*chen Gleichung übereinstimmen, wenn man – wie dies heute ja allgemein angenommen wird – als reagierendes Agens das Diazonium-Ion einsetzt.

¹) Teilweise vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft in Altdorf, 26. September 1954, und im Seminar des University College in London (Prof. *C. K. Ingold*) am 2. Mai 1956.

²) 11. Mitteilung: *Hch. Zollinger*, *Helv.* **38**, 1623 (1955).

³) *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 1220 (1930).

⁴) *Helv.* **36**, 1723 (1953).

Je nach der Gesamtladung der Diazokomponente erhielten wir einen positiven oder negativen Salzeffekt bzw. fanden wir keine Abhängigkeit von der Ionenstärke.

Zweck der vorliegenden und einer später zu veröffentlichen Arbeit ist die Abklärung dieser Divergenzen zu den *Conant*'schen Versuchen. Man kann zeigen, dass unter den Reaktionsbedingungen von *Conant*-Naphtholkupplungen bei tiefen pH-Werten, als dem Umschlag des Phenol-Phenolat-Gleichgewicht entspricht – die sekundären Salzeffekte (nach *Brönsted*) berücksichtigt werden müssen. Anschliessend soll auf die Bedeutung des ganzen Problems für die Technologie der Herstellung von Azofarbstoffen hingewiesen werden. Der Einfluss der Ionenstärke ist keineswegs ein Problem, das nur den theoretischen Organiker betrifft: Durch richtige Ausnützung der Salzeffekte lassen sich, wie an anderer Stelle kürzlich bereits erwähnt⁵⁾, wesentliche verfahrenstechnische Verbesserungen bei Kupplungen im Betriebsmaßstabe erreichen.

2. Sekundäre Salzeffekte bei Naphtholsulfosäure-Kupplungen.

Unter dem sekundären Salzeffekt versteht man nach *Brönsted*⁶⁾ denjenigen Einfluss der Ionenstärke auf die Kinetik einer Reaktion, dessen Ursache Konzentrationsveränderungen von Reaktionsteilnehmern infolge Beeinflussung vorgelagerter Gleichgewichte durch die ionale Stärke sind.

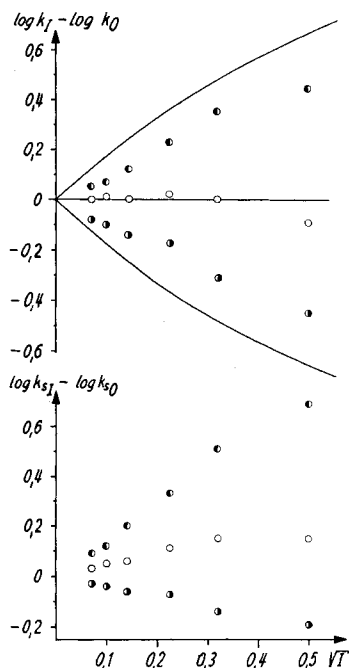
Die früher von uns beschriebenen Kupplungen mit 2,6-Naphthylaminsulfosäure wurden in einem pH-Gebiet durchgeführt, in dem die vorgelagerten Gleichgewichte praktisch vollständig auf der Seite der reagierenden Partikeln, d. h. des Diazonium-Kations und des Naphthylaminsulfonat-Anions liegen. Deren Konzentrationen werden infolgedessen durch eine Veränderung der ionalen Stärke nicht nennenswert beeinflusst. Die kinetische Wirkung der Ionenstärke ist in diesen Fällen also nur auf die primären Salzeffekte zurückzuführen.

Anders ist es bei Kupplungen mit Phenolen bei pH-Werten unter ca. 10, d. h. in einem Aciditätsbereich, in dem die reagierende Gleichgewichtsform der Kupplungskomponente, das Phenolat-Ion, im Vergleich zum freien Phenol in kleiner Konzentration vorliegt. Da die Phenol-Gleichgewichtskonstante wie gewöhnlich von der ionalen Stärke I abhängig ist, hat eine Veränderung der Ionenkonzentration bei $\text{pH} < 10$ einen relativ grossen Einfluss auf die Gleichgewichtskonzentration des Phenolat-Ions, nicht aber auf diejenige des Phenols.

⁵⁾ E. Stöcklin, L. Valpiana & Hch. Zollinger, *Chimia* **10**, 33 (1956); ^{5a)} ibidem, Gleichung (1).

⁶⁾ J. chem. Soc. **1921**, 579; Z. physikal. Chem. **108**, 185 (1924).

Wir haben dies zunächst bei Kupplungen von 2,6-Naphtolsulfosäure ($Z_K = -2$)⁷⁾ mit 4-Diazotoluol ($Z_D = +1$), 4-Diazobenzolsulfosäure ($Z_D = 0$) und Diazobenzol-2,5-disulfosäure ($Z_D = -1$) untersucht. In Fig. 1 sind die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und k_s gegen die Wurzel der Ionenstärke aufgetragen. k bezeichnet dabei, wie wir es seinerzeit mit *C. Wittwer* eingeführt haben⁸⁾, die Konstante, welche auf Einheitskonzentrationen der reagierenden Gleichgewichtsformen (Diazonium-Ion bzw. Phenolat-Ion) bezogen ist. Zur Berechnung dieser Gleichgewichtskonzentrationen sind selbstverständlich nicht die sog. thermodynamischen (auf die Ionenstärke 0 extrapolierten), sondern die bei der betreffenden ionalen Stärke gemessenen Gleichgewichtskonstanten des Phenol-Phenolat-Systems verwendet worden. Wie man sich leicht überlegen kann, werden durch dieses Vorgehen die sekundären Salzeffekte aus den Geschwindigkeitskonstanten eliminiert. Deren Abhängigkeit von der Ionenstärke basiert nur auf der Wirkung der primären Salzeffekte.



Oberes Diagramm: Primärer Salzeffekt der Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Substitutionsstufe.

Unteres Diagramm: Ionenstärkeabhängigkeit der stöchiometrischen Geschwindigkeitskonstanten k_s (primärer und sekundärer Salzeffekt) bei pH 7,00.

● Diazobenzol-2,5-disulfosäure ($Z_D = -1$).

○ Diazobenzol-4-sulfosäure ($Z_D = 0$).

● 4-Diazotoluol ($Z_D = +1$).

Kreise: Gemessene Konstanten.

Kurven: Nach *Brønsted* gemessene Konstanten.

Fig. 1.

Salzeffekte von Kupplungen mit 2,6-Naphtolsulfosäure ($Z_K = -2$).

⁷⁾ Z_K und Z_D bezeichnen die Ladung der reagierenden Formen von Kupplungs- bzw. Diazokomponente.

⁸⁾ Helv. **35**, 1209 (1952).

Nicht so bei der Konstante k_s : Sie wird mit Hilfe der stöchiometrischen (oder analytischen) Konzentrationen der Reaktionspartner erhalten. Da die einzelnen Versuche nicht bei genau den gleichen pH-Werten durchgeführt wurden⁹⁾, haben wir alle k_s -Konstanten auf eine einheitliche Acidität umgerechnet (pH = 7,00). So spiegelt die Abhängigkeit dieser stöchiometrischen Konstanten von der Ionenstärke den primären und den sekundären Salzeffekt wider.

Vom rein chemisch-mechanistischen Standpunkt aus ist einzig die Abhängigkeit der Konstanten der eigentlichen Substitution, k , interessant. Man erkennt deutlich, dass qualitativ richtige Resultate erhalten werden: Die Übereinstimmung der Messpunkte mit der Kurve der *Brönsted*'schen Gleichung¹⁰⁾ ist zumindest im *Debye-Hückel*-Gebiet ($I < 0,01$) vorhanden; sie ist allerdings etwas weniger deutlich als bei den entsprechenden Kupplungen mit der isosteren Naphthylaminsulfosäure, über die wir in der 6. Mitteilung⁴⁾ berichtet haben.

Die Abhängigkeit der stöchiometrischen Konstanten, k_s , hat in diesem speziellen Fall doch ein gewisses Interesse: In dieser Art haben wohl *Conant & Peterson* bei ihren Versuchen den Salzeinfluss dargestellt. Man erkennt, dass bei der Reaktion eines Diazonium-Kations mit dem zweibasischen Naphtolatsulfosäure-Anion primärer und sekundärer Salzeffekt einander entgegen wirken: In grober Annäherung kann man sagen, dass bei der Diazotoluol-Kupplung k_s durch die Ionenstärke nicht beeinflusst wird, was – bei Ausserachtlassung des sekundären Salzeffektes! – den unrichtigen Schluss ergeben könnte, eine ungeladene Partikel, das Diazohydroxyd, trete in die eigentliche Substitution ein.

Um den Einwand zu entkräften, wir hätten hier für unsere Zwecke besonders geeignete Kupplungskombinationen ausgewählt, haben wir noch zwei der Reaktionen, welche *Conant & Peterson* untersuchten, erneut und unter Einbezug kleinerer Ionenstärken gemessen. Die Kupplung von 2-Diazoanisol und von 4-Diazobenzolsulfosäure mit 1,4-Naphtol-sulfosäure zeigen nach diesen Autoren zwischen $\sqrt{I} = 0,15$ und $\sqrt{I} = 0,5$ keinen bzw. einen kleinen positiven Salzeffekt. Wie Tabelle 1 zeigt, bestätigen unsere Messungen die *Conant*'schen Versuche im wesentlichen, wenn wir k_s bei konstantem pH (5,70) betrachten. Die wie oben ermittelten Konstanten k führen aber im Falle der Kupplung mit 2-Diazoanisol zu einem negativen primären Salzeffekt. Er entspricht qualitativ der nach *Brönsted* geforderten Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ionenstärke, wenn Diazonium-Ion und Phenolat-Ion als reagierende Partikel der eigentlichen Substitution angenommen werden.

Dieser Vergleich scheint demnach tatsächlich unsere Vermutung zu bestätigen, dass der Einfluss des sekundären Salzeffektes bei den *Conant*'schen Versuchen nicht berücksichtigt worden war.

⁹⁾ Vgl. experimentellen Teil.

¹⁰⁾ Vgl. Gleichung (1) in *Helv.* **36**, 1723 (1953).

In der Tabelle 1 sind in der letzten Kolonne die nach *Brönsted* berechneten Konstanten aufgeführt. Der Vergleich von $\log k_{\text{exp.}}$ und $\log k_{\text{theor.}}$ zeigt uns aber, dass die Übereinstimmung bei beiden Kupplungen nur unvollkommen ist. Dies rührt daher, dass es sich hier um Fälle handelt, bei denen spezifische Salzeffekte eine Rolle spielen. In einer spätern Mitteilung werden wir derartige Kupplungskombinationen im Zusammenhang beschreiben und diskutieren. Mit Bezug auf die von *Conant & Peterson* gewählten Beispiele ist zu sagen, dass unglücklicherweise alle Kupplungsreaktionen, an denen sie die Salzeinflüsse studieren wollten, zu Resultaten führten, die durch solche Effekte verschleiert sind. Auf der andern Seite müssen wir eingestehen, dass wir — dieser Schwierigkeiten unbewusst — bei unsern ersten Versuchen⁴⁾ durch Zufall eine Komponente (2,6-Naphtylaminsulfosäure) wählten, deren Reaktionsgeschwindigkeit bei den gewählten Bedingungen weder von sekundären noch spezifischen Salzeffekten abhängig ist!

Tabelle 1.

Salzeffekte bei 1,4-Naphtolsulfosäure-Kupplungen.

Kupplungs-kombination	Ionen-stärke I	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten			
		nach <i>Conant & Peterson</i> ³⁾	eigene Messungen		nach <i>Brönsted</i> ¹¹⁾ log k (theor.)
			log k_s (pH = 5,70)	log k (exp.)	
2-Diazoanisol → 1,4-Naphtol- sulfosäure	0,0		—	—	1,44
	0,005		0,66-2	1,31	1,31
	0,01	kein	0,65-2	1,27	1,26
	0,02	Salz-	0,66-2	1,25	(1,19)
	0,05	einfluss	0,57-2	1,13	(1,08)
	0,10		0,51-2	0,98	(0,96)
	0,25		0,45-2	0,82	(0,78)
4-Diazobenzol- sulfosäure → 1,4-Naphtol- sulfosäure	0,0	positiver	—	—	3,51
	0,005	Salz-	0,86	3,51	3,51
	0,01	effekt	0,87	3,49	3,51
	0,02		0,90	3,49	(3,51)
	0,05		0,91	3,47	(3,51)
	0,10		0,95	3,42	(3,51)
	0,25		0,99	3,36	(3,51)

3. Anwendung der *Brönsted*'schen Salzeffekte auf die Technologie der Azofarbstoffherstellung.

Seit langer Zeit sind dem Azochemiker eine Reihe von Kupplungsreaktionen bekannt, bei denen im Labor- und vor allem im Betriebsansatz Kochsalz vor Beginn der Reaktion zugegeben wird. Dieser Zusatz bewirkt — wie die rein empirisch gewonnene Erfahrung gezeigt hat — in diesen Fällen eine Erhöhung der Ausbeute. Dass es sich dabei nicht um einen einfachen Aussalzvorgang des Endproduktes handelt, geht daraus hervor, dass durch nachträgliche Salzzugabe keine Ausbeutesteigerung erzielt wird. Unseres Wissens sind bis

¹¹⁾ Die Werte für $I \geq 0,02$ sind eingeklammert, weil bei höhern Ionenstärken die *Brönsted*'sche Gleichung nicht mehr gilt.

heute keine Arbeiten veröffentlicht worden, die den Ursachen dieser Salzwirkung auf den Grund gegangen sind.

Wenn wir von Verlusten bei Aufarbeitungsoperationen chemischer Reaktionen absehen, so muss eine Minderausbeute gegenüber der Theorie auf eine oder mehrere der folgenden drei Ursachen zurückzuführen sein:

1. Einstellung eines (praktisch) nicht vollständig auf der Seite der Endprodukte liegenden Gleichgewichtes.

2. Gleichzeitig mit der Hauptreaktion ablaufende Nebenreaktionen.

3. Folgereaktionen der gesuchten Endprodukte mit noch vorhandenen Ausgangsstoffen, dem Lösungsmittel etc.

Bei einer Reihe von technischen Azokupplungen, bei denen die ausbeutesteigernde Wirkung eines Salzzusatzes bekannt war, haben wir uns mit der Aufklärung des Salzeinflusses befasst: In allen Fällen handelte es sich um eine Verschiebung des Geschwindigkeitsverhältnisses der Kupplungsreaktion zur Zersetzung der Diazoverbindung zugunsten der erwünschten Farbstoffbildung. Wie wir zusammen mit *E. Stöcklin & L. Valpiana*^{5 a)} erläutert haben, lässt sich die Ausbeute des gesuchten Produktes bei einem System von Simultanreaktionen gleicher Ordnung in sehr einfacher Weise genau angeben.

Wenn nun die Salzeffekte von Haupt- und Nebenreaktion nicht gleich sind, so muss eine Erhöhung der ionalen Stärke des Mediums (d. h. eine Salzzugabe) zu einer Veränderung der Ausbeute führen: Hat die Kupplung einen positiven, die Diazozersetzung einen negativen Salzeffekt, so lässt sich die Ausbeute durch Kochsalz, Natriumsulfat usw. steigern. Das gleiche Resultat wird bei dem in Fig. 2 dargestellten Modellbeispiel der Reaktion von diazotierter Orthanilsäure mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure erhalten: Die Wirkung basiert darauf, dass durch die Erhöhung der Ionenstärke die Kupplung nur unwesentlich verlangsamt wird, während die unerwünschte Diazozersetzung dadurch stark gebremst wird.

Dieses Beispiel zeigt, dass die Salzzugabe, ein rein technologischer Vorgang, durch eingehende rein wissenschaftliche Untersuchungen (in diesem Fall kinetischer Art) auf seine Grundlagen zurückgeführt werden kann. Wir sind überzeugt davon, dass derartige Erkenntnisse auf lange Sicht für die nicht empirische, systematische Verfahrenstechnik der Azofarbstoffherstellung genau so erfolgreich sein werden, wie sie es bereits seit einiger Zeit auf andern Gebieten der chemischen Technologie sind.

Die genaue Kenntnis der theoretischen Grundlagen erlaubt auch, in diesem Fall die Grenzen ihrer deduktiven Anwendbarkeit zu erkennen: Die Vorausberechnung von *Brönsted*'schen Salzeffekten ist allgemein nur in dem Bereich ionaler Stärken möglich, in dem das

Debye-Hückel'sche Gesetz der Aktivitätskoeffizienten¹²⁾ gilt. Ausserdem haben wir darauf hingewiesen, dass in bestimmten Fällen spezifische Salzeffekte auftreten. Technische Kupplungen werden aber meist bei Ionenstärken durchgeführt, die ausserhalb des *Debye-Hückel*-Gebietes liegen. Da ausserdem noch keine eingehende kinetisch-mechanistische Analyse der Zersetzungsreaktionen von Diazoverbindungen aus der Literatur bekannt ist, kann es heute noch nicht möglich sein, eine umfassende Regel aufzustellen, bei welchen Kupplungskombinationen Salzzusätze vor der Reaktion zu empfehlen sind.

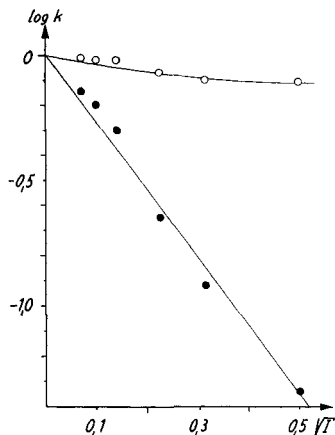


Fig. 2.

Abhängigkeit von Kupplungs- und Diazozersetzungs geschwindigkeit von der Ionenstärke (Reaktion von 4-Diazobenzol-2-sulfosäure mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure).

○ Kupplungsgeschwindigkeit.

● Geschwindigkeit der Diazozersetzungsreaktionen.

Experimenteller Teil.

a) Herstellung der Azofarbstoffe: 1-(4'-Toluolazo)-, 1-(4'-Sulfo-benzolazo)- und 1-(2',5'-Disulfobenzolazo)-naphtol-(2)-sulfosäure-(6) sowie 2-(2'-Anisolazo)-naphtol-(1)-sulfosäure-(4) haben wir bereits beschrieben^{13a)}¹⁴⁾.

2-(4'-Sulfobenzolazo)-naphtol-(1)-sulfosäure-(4) wird in üblicher Weise aus diazotierter Sulfanilsäure und 1-Naphtol-4-sulfosäure in sodaalkalischer Lösung gewonnen, zweimal aus Wasser umkristallisiert und papierchromatographisch auf seine Einheitlichkeit geprüft. Gehaltsbestimmung an Sulfosäure im erhaltenen Salz durch Titration mit TiCl_3 ¹⁵⁾: 62,3% ($M = 408,2$). Extinktionsmaximum¹⁶⁾ in Acetatpuffer ($\text{pH} = 5,60$; $I = 0,25$): 490 μ .

¹²⁾ Physikal. Z. **24**, 185 (1923).

^{13a)} Helv. **36**, 1730 (1953), Tab. 2; ^{13b)} *ibid.*, Gleichung (11).

¹⁴⁾ Helv. **38**, 1610 (1955).

¹⁵⁾ Die Mikrotitrationen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA AG.* unter der Leitung von Dr. *H. Gubser* durchgeführt.

¹⁶⁾ Die Absorptionskurven wurden im Physik-Labor der *CIBA AG.* (Leitung: Dr. *E. Ganz*) mit einem *General Electric* Recording Spektrophotometer aufgenommen.

b) Messung der Aciditätskonstanten der Naphtolsulfosäuren. Die Aciditätskonstanten der Hydroxylgruppen von 1,4- und 2,6-Naphtolsulfosäure wurden für die Ionenstärken $I = 0,25, 0,10$ und $0,05$ durch potentiometrische Titration bei 10^0 bestimmt. Für Lösungen geringerer Ionenkonzentration ($I = 0,05, 0,02, 0,01$ und $0,005$) erfolgte die Bestimmung nach der spektrophotometrischen Methode von *Hammitt & Paul*¹⁷⁾ in Boraxpuffern bei 20^0 , wie wir es früher für Phenolsulfosäuren beschrieben haben¹⁸⁾. Die entsprechenden Konstanten für 10^0 wurden in der Weise berechnet, dass die Differenz zwischen dem potentiometrischen (gemessen bei 10^0) und dem spektrophotometrischen (20^0) pK-Wert der Ionenstärke $I = 0,05$ auch bei den verdünnten Lösungen als gleich angenommen wurde.

Für die potentiometrischen Messungen verwendeten wir kohlenstofffreie $0,05$ - bzw. $0,10$ -n. NaOH (bei $I = 0,25$ mit $0,15$ -m. KCl). Für die Bestimmungen bei häftiger Neutralisation wurde $0,02$ -n. Naphtolsulfosäure (als Na-Sulfonat) in $0,01$ -n., $0,06$ -n. bzw. $0,21$ -n. KCl (für $I = 0,05, 0,10$ bzw. $0,25$) verwendet. Die Verwendung eines Polymetron-pH-Meters, Typ 42 mit einer *Beckman*-Glaselektrode ergab Resultate (Streuung maximal $\pm 0,02$, meist $\pm 0,01$), die genauer reproduzierbar waren als unsere früheren Messungen. Wegen der übrigen Fehlerquellen darf die Absolutgenauigkeit der pK-Werte jedoch nicht besser als $\pm 0,04$ für die potentiometrischen und vermutlich etwa $\pm 0,06$ für die optischen Resultate veranschlagt werden.

Pufferlösungen für spektrophotometrische Messungen¹⁹⁾:

$I = 0,005$: 0,99 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 H_2O auf 1000 ml; pH = $9,15^{20}$

$I = 0,01$: 1,98 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 H_2O auf 1000 ml; pH = 9,15

$I = 0,02$: 1,98 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 H_2O + 0,75 g KCl auf 1000 ml; pH = 9,14

$I = 0,05$: 1,98 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 H_2O + 2,98 g KCl auf 1000 ml; pH = 9,13

Extinktionsmessungen: 1,4-Naphtolsulfosäure: 325, 330, 335 $\text{m}\mu$; 2,6-Naphtolsulfosäure: 300, 305, 310 $\text{m}\mu$.

Resultate vgl. Tab. 2.

Tabelle 2.

Aciditätskonstanten von 1,4- und 2,6-Naphtolsulfosäure.

Substanz	Ionenstärke I	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,25
1,4-Naphtol-sulfosäure	pK _{10⁰} (pot.)				8,26	8,17	8,07
	pK _{20⁰} (opt.)	8,27	8,24	8,21	8,18		
	pK _{10⁰} (ber.)	8,35	8,32	8,29	8,26		
2,6-Naphtol-sulfosäure	pK _{10⁰} (pot.)				9,11	9,05	8,96
	pK _{20⁰} (opt.)	9,09	9,67	9,06	9,03		
	pK _{10⁰} (ber.)	9,17	9,15	9,14	9,11		

c) Reaktionslösungen. Lösungen für Kupplungen mit 2,6-Naphtolsulfosäure: Für die kinetischen Messungen mit 4-Diazotoluol werden 10^{-3} -n., für diejenigen mit Diazobenzol-4-mono- und -2,5-disulfosäure 10^{-5} -n. Lösungen von 2,6-Naphtolsulfosäure in Phosphatpuffern verwendet. Eine Lösung von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol. bzw. $2 \cdot 10^{-4}$ Mol. der Kupplungskomponente wird mit je $0,05$ Mol. NaH_2PO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ und Na_2HPO_4 auf 10 l gestellt.

¹⁷⁾ L. P. Hammett & M. A. Paul, J. Amer. chem. Soc. **56**, 827 (1934).

¹⁸⁾ H. Ch. Zollinger, W. Büchler & C. Wittwer, Helv. **36**, 1720 (1953).

¹⁹⁾ Die angegebene Ionenstärke bezieht sich auf Mischungen von 240 ml Puffer- und 10 ml 10^{-3} -n. Naphtolsulfosäure-Lösung.

²⁰⁾ pH-Werte aus Vergleichsmessungen der Dissoziation von p-Chlorphenol als Bezugssubstanz, wofür wie bei ¹⁸⁾ die von Ch. M. Judson & M. Kilpatrick, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3110 (1949), gemessenen pK-Werte als Basis gewählt wurden.

Je 1000 ml dieser Stammlösungen (bzw. 500 ml für $I = 0,005$) werden nach Zusatz der in der Tabelle 3 angegebenen Menge KCl auf 2000 ml verdünnt.

1,4-Naphtolsulfosäurekupplungen: 10^{-3} -n. bzw. 10^{-5} -n. Lösungen dieser Komponente in Acetatpuffern eignen sich für Kupplungen mit o-Methoxydiazobenzol resp. Diazobenzol-4-sulfosäure. An Stelle der Phosphate werden für 10 l Stammlösung 0,1 Mol. Natriumacetat und 0,01 Mol. Eisessig verwendet.

Tabelle 3.
Zusammensetzung und pH der Naphtolsulfosäurelösungen.

	Ionenstärke	0,25	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005
Mol. KCl pro 2000 ml	Phosphatlösungen	0,49	0,19	0,09	0,03	0,01	—
	Acetatlösungen	0,49	0,19	0,09	0,035	0,015	0,005
pH (10^0)	10^{-3} -n. 2,6-Naphtol- sulfosäure	6,52	6,64	6,71	6,82	6,84	6,87
	10^{-5} -n. 2,6-Naphtol- sulfosäure	6,52	6,63	6,72	6,81	6,84	6,86
	10^{-3} -n. 1,4-Naphtol- sulfosäure	5,69	5,73	5,74	5,74	5,75	5,76
	10^{-5} -n. 1,4-Naphtol- sulfosäure	5,73	5,75	5,77	5,78	5,78	5,79

d) Kinetische Messungen. Im Prinzip erfolgte die Messung in bekannter Weise⁴⁾: 5 ml 10^{-3} -n. Diazolösung werden mit 495 ml der oben beschriebenen Naphtolsulfosäure-Lösungen in einem Thermostaten ($10,0^0 \pm 0,1^0$) zur Reaktion gebracht.

Die Tabelle 4 enthält die gemessenen Konstanten der Kupplungen mit 2,6-Naphtolsulfosäure, welche in der Figur 1 graphisch dargestellt wurden. Die Resultate der 1,4-Naphtolsulfosäurekupplungen sind in der Tabelle 1 des theoretischen Teils zusammengefasst.

e) Kupplungs- und Diazozersetzungsgeschwindigkeit der Reaktion von Diazobenzol-2-sulfosäure mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure. 0,002 Mol. 2,6-Naphtylaminsulfosäure, 0,1 Mol. Natriumacetat und 0,01 Mol. Eisessig werden in Wasser zu 10 l gelöst. Je 1000 ml dieser Stammlösung werden nach Zusatz von 0,49, 0,19, 0,09, 0,04, 0,01 Mol. KCl bzw. ohne KCl auf 2000 ml verdünnt. Man erhält Lösungen mit den Ionenstärken $I = 0,25, 0,10, 0,05, 0,02, 0,01$ und 0,005 (pH = 5,60, 5,64, 5,66, 5,70, 5,71 bzw. 5,73 bei 20^0).

Zu je 495 ml dieser Lösungen werden 5 ml 10^{-3} -n. Diazobenzol-2-sulfosäure in üblicher Weise bei $10,0^0 (\pm 0,1^0)$ gegeben. Ausser in Proben nach geeigneten Zeiten (5—20 Min. Reaktionszeit) wird die nach 15—20 Std. gebildete Menge Azofarbstoff (Az_∞) bestimmt. Die Berechnung der Kupplungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit erfolgt nach den früher^{13b)} abgeleiteten Gleichungen (1)—(4). Versuchsergebnisse s. Tab. 5.

$$k'_K = \frac{1}{t(1+q)} \ln \frac{D_0}{D_0 - Az(1+q)} \quad (1); \quad q = \frac{D_0 - Az_\infty}{Az_\infty} \quad (2); \quad k_K = \frac{k'_K}{A_0} \quad (3);$$

$$k_N = q k'_K \quad (4).$$

k_K = Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung der Kupplung ($l \cdot \text{Mol.}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$),

k'_K = Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der Kupplung (sec^{-1}),

k_N = Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der Diazozersetzungsreaktionen (sec^{-1}),

D_0 = Anfangskonzentration der Diazoverbindung,

A_0 = Anfangskonzentration der Naphtylaminsulfosäure,

Az bzw. Az_∞ = Konzentration der gebildeten Azoverbindung nach der Zeit t bzw. nach beendeter Reaktion.

Die Genauigkeit der Messwerte ist dadurch beeinträchtigt, dass die Kupplung für die Berechnung als Reaktion 1. Ordnung angenommen wurde; dies ist nur beschränkt zulässig, da die Naphtylaminsulfosäure bloss in zehnfachem Überschuss gegenüber der Diazokomponente eingesetzt ist.

Tabelle 4.

Experimentelle und nach *Brönsted* berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 2,6-Naphtolsulfosäurekupplungen.

Diazokomponente	Konz. der 2,6-Naphtolsulfosäure	I	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten		
			log k_s (pH = 7,00)	log k (exp.)	nach <i>Brönsted</i> ¹¹⁾ log k (theor.)
4-Diazotoluol	10 ⁻³ -n.	0	—	—	2,26
		0,005	1,01-1	2,18	2,13
		0,01	1,00-1	2,16	2,08
		0,02	1,98-1	2,12	(2,01)
		0,05	0,97-1	2,09	(1,90)
		0,10	0,90-1	1,95	(1,78)
		0,25	0,85-1	1,81	(1,60)
Diazobenzol-4-sulfosäure	10 ⁻⁵ -n.	0	—	—	3,85
		0,005	1,68	3,85	3,85
		0,01	1,70	3,86	3,85
		0,02	1,71	3,85	(3,85)
		0,05	1,76	3,87	(3,85)
		0,10	1,80	3,85	(3,85)
		0,25	1,80	3,76	(3,85)
Diazobenzol-2,5-disulfosäure	10 ⁻⁵ -n.	0	—	—	2,85
		0,005	0,68	2,85	2,98
		0,01	0,71	2,87	3,03
		0,02	0,78	2,92	(3,10)
		0,05	0,92	3,03	(3,21)
		0,10	1,10	3,15	(3,33)
		0,25	1,28	3,24	(3,51)

Tabelle 5.

Gemessene Kupplungs- und Diazozersetzungs-Geschwindigkeiten bei der Reaktion von Diazobenzol-2-sulfosäure mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure.

Ionenstärke . . .	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,25
log k^K	0,67	0,66	0,66	0,61	0,58	0,57
5 + log k_N	2,10	2,05	1,95	1,60	1,33	0,91

SUMMARY.

1. The reaction rates of five azo couplings of substituted diazobenzenes with 2,6- and with 1,4-naphtholsulphonic acid are measured at ionic strengths between 0,005 and 0,25.

2. The reactions with diazo-p-toluene and diazo-o-anisole show a negative primary salt effect, those with diazobenzene-2,5-disulphonic acid show a positive primary salt effect. The rate of the substitution proper in coupling reactions with diazobenzene-4-sulphonic acid is only slightly influenced by the ionic strength. The measured salt effects correspond qualitatively to *Brönsted's* equation.

3. In the buffer range of the naphthol-naphtholate equilibrium the secondary salt effect has to be taken into account. It is shown that this was neglected in the data of *Conant & Peterson*.

4. An increase in yield of azo dyestuffs is observed in certain technical coupling reactions if common salt is added before starting the reaction. This phenomenon is explained by the different dependence on ionic strength of the coupling and the diazo decomposition reaction.

Forschungsabteilung des Farbendepartements,
Ciba-Aktiengesellschaft, Basel.

194. Herstellung und Eigenschaften deuteriumhaltiger Naphtalinderivate

von E. J. Koller und Hch. Zollinger.

(6. VII. 56.)

1. Einführung von Deuteriumatomen in Naphtalinderivate und Konstitutionsbeweise.

Vor kurzem haben wir¹⁾ über kinetische Wasserstoffisotopeneffekte bei Azokupplungen berichtet. Es hatte sich gezeigt, dass 4-Chlordiazobenzol mit 2-Naphtol-6,8-disulfosäure rund $6\frac{1}{2}$ mal langsamer reagiert, wenn das reagierende Protiumatom in 1-Stellung des Naphtalinkerns durch Deuterium ersetzt wird. Analoge Effekte wurden erhalten, wenn das gleiche Naphtolderivat mit 3-Chlor- und 4-Nitrodiazobenzol gekuppelt wurde²⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit anderer Naphtole (wie z. B. die der 1-Naphtol-4-sulfosäure) mit Diazoniumionen wird dagegen durch den Ersatz des reagierenden Wasserstoffs durch das schwerere Isotope nicht beeinflusst.

Im folgenden berichten wir über die Herstellung, die Konstitutionsbeweise und die Infrarotspektren deuterierter Naphtalinderivate.

¹⁾ *Hch. Zollinger*, *Helv.* **38**, 1597 (1955).

^{1a)} S. 1610.

²⁾ *Hch. Zollinger*, *Helv.* **38**, 1617 (1955).