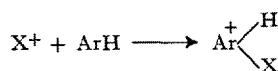


1. Anlagerung des elektrophilen Reagens an das aromatische Molekül (oder Ion):



2. Abspaltung des Protons (bzw. Anlagerung desselben an eine Brönstedsche Base B^-):



Die 2. Stufe gehört zur Klasse der Protolysen, von denen bekannt ist, dass sie normalerweise sehr rasch verlaufen. Infolgedessen fand MELANDER¹ keinen kinetischen Isotopeneffekt bei Nitrierungen und Halogenierungen. Einzig bei der Sulfierung von Brombenzol mit Oleum in Nitrobenzol konnte MELANDER kürzlich² einen schwachen Isotopeneffekt feststellen. Die Metallisierung, bei der kinetische Unterschiede bei deuterierten Aromaten gefunden wurden³, gehört einem andern Reaktionstyp an.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über spezifische Salzeffekte und Dielektrizumswirkungen sind wir auf den Gedanken gekommen, dass bei einzelnen Azokupplungen bereits in wässrigem Medium ein Isotopeneffekt möglich wäre.

Diese Vermutung konnte nun experimentell bestätigt werden. Kuppelt man 4-Diazo-chlorbenzol einerseits mit gewöhnlicher 2-Naphthol-6,8-disulfosäure (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_H), andererseits mit der nämlichen Komponente, die in 1-Stellung durch schweren Wasserstoff substituiert ist (1-d-2-Naphthol-6,8-disulfosäure, k_D), so stellt man fest, dass die deuterierte Verbindung rund viermal langsamer reagiert.

$$\frac{k_D}{k_H} = 0.25 (\pm 0.03).$$

Reaktionsbedingungen:

$1 \cdot 10^{-3}n$ 2-Naphthol-6,8-disulfosäure;
 $1 \cdot 10^{-4}n$ 4-Diazo-chlorbenzol;
 Phosphatpuffer pH = 6,64;
 Ionale Stärke $\mu = 0,25$;
 $10,0^\circ\text{C}$.

Die 1-d-2-Naphthol-6,8-disulfosäure wurde nach der Methode von INGOLD⁴ hergestellt.

Im Vergleich zu den Sulfierungsversuchen von MELANDER ist bemerkenswert, dass der Isotopeneffekt trotz der Verwendung von Deuterium an Stelle von Tritium und trotz des bedeutend weniger sauren Mediums wesentlich grösser ist. Weiterhin sei erwähnt, dass diese Kupplung im pH-Bereich, in dem die Messungen vorgenommen wurden, nicht durch OH-Ionen katalysiert ist.

Naphtole, die keine Sulfogruppe in unmittelbarer Nähe der Reaktionsstelle tragen, zeigen nach den bis heute durchgeführten Versuchen keinen Isotopeneffekt. Wir hoffen später eine Erklärung über die Ursachen

¹ L. MELANDER, Arkiv Kemi 2, 211 (1950); vgl. Zusammenfassung in C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (London 1953), S. 279, 301.

² U. BERGLUND-LARSSON und L. MELANDER, Arkiv Kemi 6, 219 (1953).

³ D. BRYCE-SMITH, V. GOLD und D. P. N. SATCHELL, J. Chem. Soc. 1954, 2743.

⁴ C. K. INGOLD, C. G. RAISIN und C. L. WILSON, J. Chem. Soc. 1936, 1640.

dieser langsamten Protolysen geben zu können. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Hch. ZOLLINGER

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, den 30. September 1954.

Summary

In an aqueous buffer solution (pH 6.64) p-diazochlorbenzene reacts with 2-naphthol-6,8-disulphonic acid four times faster than with the deuterated compound 1-d-2-naphthol-6,8-disulphonic acid. This shows that the proton loss is rate determining. Other diazo coupling reactions do not give such a kinetic isotope effect.

Note on the Strength of Picric Acid

On account of the large dissociation of picric acid and other moderately strong acids, the thermodynamic acidity constants, K , of these acids are difficult to determine accurately. The degree of ionization of picric acid in its 0.002 M solution, for example, is about 0.995. Nevertheless, through repeated measurements of 0.002 M solutions by a refined optical method, HALBAN and SEILER¹ obtained data which lead to $pK = 0.395 \pm 0.005$ at 20°. KORTÜM² on the other hand, estimates that pK is about 0.22 at 25°, although no experimental basis for the choice is indicated.

The method described by us in an earlier contribution permits an estimate of the acidity constant by combination of the function $p\omega H$ with extinction measurements of solutions of picric acid in hydrochloric acid solutions, where the ionization of the picric acid is repressed and the accuracy of measurement is correspondingly increased. If E is the extinction of picric acid in a solution of hydrochloric acid of molality m (molality = moles per kg H₂O) and E_0 and E_- are respectively the extinctions of molecular picric acid and picrate ion,

$$\begin{aligned} pK' &= pK + \log \frac{f_{\text{Pi}^-}}{f_{\text{Cl}^-} f_{\text{HPI}}} = p\omega H + \log \frac{[\text{Pi}^-]}{[\text{HPI}]} \\ &= p\omega H + \log(E_- - E) - \log(E - E_0). \end{aligned}$$

As we have pointed out³, the term containing activity coefficients (f) should be a linear function of m , and, hence, a plot of pK' is easily extended to $m = 0$, where pK' becomes equal to the true pK .

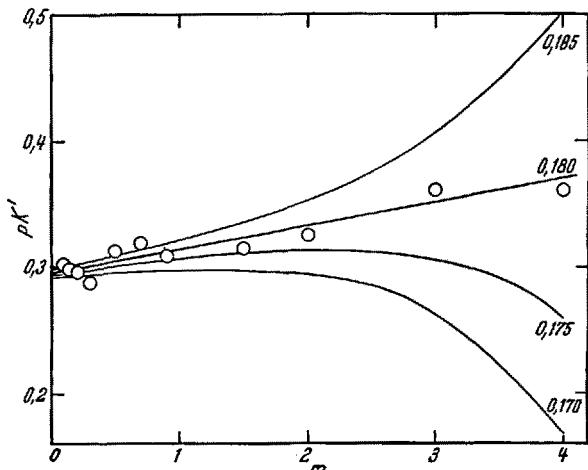
The extinction (E) of approximately 5·10⁻⁵ molar (M) solutions of picric acid was measured at 25° with a BECKMAN DU spectrophotometer (1-cm Corex cuvettes) in 0.01 M sodium hydroxide and in solutions of hydrochloric acid ranging in molality from 0.05 to 10.8. The picrate absorption band at 356 m μ was chosen. The extinction was found to drop in a regular manner from 0.711, its value (E_-) in the alkaline solution, to about 0.18 as the concentration of hydrochloric acid was increased to 6 M, and thereafter to rise slowly to about 0.19 at 10.8 M.

¹ H. VON HALBAN and M. SEILER, Helv. chim. Acta 21, 385 (1938).

² G. KORTÜM, Z. El. 57, 814 (1953).

³ R. G. BATES and G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta 37, 1069 (1954).

The ionization of picric acid is completely repressed only in concentrated solutions of strong acids, and it is therefore difficult to obtain E_0 . It is possible that a "salt effect" of hydrogen ion on the optical properties of the picric acid molecule in these strongly acid solutions may cause the incorrect result to be obtained experimentally¹.



pK' for picric acid as a function of the molality of hydrochloric acid. The numbers at the right indicate the values of E_0 with which the calculation was made.

Values of pK' were computed from the measured extinction in hydrochloric acid solutions from 0.1 M, in which the picric acid was about 98 per cent ionized, to 4 M, where it was about 3.4 per cent ionized. The $p\alpha H$ values of the solutions of hydrochloric acid were calculated from the activity coefficients given by HARNED and OWEN². In view of the uncertainty as to the limiting extinction of molecular picric acid, four values of E_0 , indicated beside the four curves of the figure, were chosen.

As can be seen, the values of pK' lie on a straight line when E_0 is taken to be 0.18³. The results shown in the figure suggest that the pK for picric acid is about 0.29 at 25°.

R. G. BATES⁴ and G. SCHWARZENBACH

Institute of Chemistry, University of Zurich, July 16, 1954.

Zusammenfassung

Am Beispiel der Pikrinsäure wird gezeigt, wie man mit Hilfe optischer Messungen auch zu der thermodynamischen Aziditätskonstante von recht starken Säuren ($pK \approx 0$) kommen kann.

¹ S. zum Beispiel G. KORTÜM, Z. physik. Chem. [B] 42, 39 (1939).

² H. S. HARNED and B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, chapter 11 and appendix (Reinhold Publishing Corp., New York, 1950).

³ The points for solutions of hydrochloric acid more dilute than 0.1 M, where picric acid is more than 90 per cent ionized, fell somewhat below the straight line.

⁴ Special fellow of the U.S. Public Health Service, representing the National Institutes of Health.

Ontogenetische Änderungen im Gehalt an Isoxanthopterin bei verschiedenen Genotypen von *Drosophila melanogaster*

Wie wir früher zeigten¹, beeinflussen die Erbfaktoren von *Drosophila melanogaster*, welche die Bildung des hellroten Augenpigmentes verringern, außerdem auch noch die Quantitäten mehrerer fluoreszierender Stoffe. Eine entsprechende "biochemische Pleiotropie" der Genwirkung konnte auch für Mutanten der Mehlmotte *Ephestia kühniella* nachgewiesen werden². Unter den fluoreszierenden Substanzen der *Drosophila* erschien die Bildung eines von uns³ vorläufig als "Fl 3" bezeichneten Stoffes in besonders klarer Weise genbedingt. Diese im ultravioletten Licht intensiv violettblau fluoreszierende Verbindung konnte kürzlich im Chemischen Institut der Universität Zürich von VISCONTINI, SCHOELLER und KARRER aus 5 kg Drosophilafliegen isoliert werden. Wie bereits mitgeteilt wurde⁴, zeigte es sich, dass unser Fl 3 identisch ist mit Isoxanthopterin (2-Amino-4, 7-dihydroxypteridin). Einzelheiten über die angewandten Methoden der Isolation und weitere chemische Befunde sollen demnächst veröffentlicht werden. Isoxanthopterin wurde bereits aus Eiern und Larven des Seidenspinners (*Bombyx mori*) isoliert⁵. Dieser Tage wurde uns bekannt, dass Isoxanthopterin von NAWA und TAIRA⁶ auch im Kopf und Körper von *Drosophila melanogaster* festgestellt wurde. Somit stimmen die unabhängig erzielten Ergebnisse des Zürcher Institutes mit den Befunden der japanischen Kollegen überein.

Die Mutanten *white* (*w*) und *brown* (*bw*) von *Drosophila melanogaster* bilden kein hellrotes Augenpigment; außerdem fällt die für normale Genotypen charakteristische gelbe Farbe der Hodenhüllen völlig aus. Betroffen ist überdies auch das Pigment der Malpighischen Gefäße⁷. Es wird allgemein angenommen, dass die Synthese der hellroten und gelben Pigmente blockiert wird, falls die Wildallele *w*⁺ und *bw*⁺ zu den Farbfaktoren *w* und *bw* mutiert haben. Für die Aufklärung der genphysiologischen und biochemischen Zusammenhänge, die zwischen den sichtbaren Pigmenten und den fluoreszierenden Substanzen bestehen, ist es wichtig, zu wissen, ob und in welchem Ausmass diese verschiedenen Stoffgruppen durch eine Mutation gleichsinnig betroffen werden. Untersucht man lediglich ältere Imagines, so findet man in Körper und Auge der *w*- und *bw*-Fliegen kein Isoxanthopterin⁸. Beim Chromatographieren jüngerer Entwicklungsstadien stellten wir nun aber fest, dass die für *w* und *bw* homozygoten Genotypen zunächst ansehnliche Mengen von Isoxanthopterin produzieren.

Zur Gewinnung quantitativer Daten wurde nun die Fluoreszenzintensität der Isoxanthopterinflecken nach einem bereits mitgeteilten Verfahren⁹ direkt vom Papier gemessen. In der beigegebenen Abbildung sind auf der

¹ E. HADORN und H. K. MITCHELL, Proc. Nat. Acad. Sci. 37, 650 (1951). - E. HADORN, Arch. Julius-Klaus-Stift. 26, 470 (1951).

² E. HADORN und A. KÜHN, Z. Naturf. 8b, 582 (1953).

³ E. HADORN und H. K. MITCHELL, Proc. Nat. Acad. Sci. 37, 650 (1951).

⁴ E. HADORN, Drosophila Information Service, DIS 28 (im Druck 1954).

⁵ S. NAWA, M. GOTO, S. MATSUURA, H. KAKIZAWA und Y. HIRATA, J. Biochem. 41 (1954).

⁶ S. NAWA und T. TAIRA, Proc. Japan. Acad. 30, 632 (1954).

⁷ K. S. BREHME und M. DEMEREK, Growth 6, 351 (1942).

⁸ E. HADORN und H. K. MITCHELL, Proc. Nat. Acad. Sci. 37, 650 (1951). - E. HADORN, Arch. Julius-Klaus-Stift. 26, 470 (1951). - S. NAWA und T. TAIRA, Proc. Japan. Acad. 30, 632 (1954).

⁹ E. HADORN und A. KÜHN, Z. Naturf. 8b, 582 (1953).