

5,6-Dimethyl-9-[l,1'-arabityl]-iso-alloxazin.

Von der vorerwähnten *Schiff'schen* Base haben wir 0,7 g in 50 cm<sup>3</sup> warmem absoluten Methanol gelöst und bei 60° mit Nickel unter Druck reduziert. Nach beendigter Reduktion wurde vom Nickel abfiltriert, das Filtrat kongosauer gemacht und im Vakuum bei 45° zur Trockene verdampft. Den braunen, öligen Rückstand nahm man in 25 cm<sup>3</sup> warmem Eisessig auf, gab 2 g Natriumacetat hinzu, rührte die Mischung 15 Minuten, filtrierte und setzte zum Filtrat 1 g Borsäure und 0,5 g Alloxan. Beim Erhitzen dieser Mischung auf 50° während 10 Minuten nahm die Flüssigkeit gelbe Farbe an. Sie wurde hierauf mit 2 Liter Wasser verdünnt und der gebildete Flavinfarbstoff an 15 g Frankonit adsorbiert. Die Elution aus dem Frankonitadsorbat geschah in bekannter Weise. Die KrySTALLISATION des Flavinfarbstoffs ist indessen wegen der zu geringen Menge nicht gelungen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

70. Wie beeinflusst ein Substituent die Acidität einer organischen Säure? II.

von G. Schwarzenbach und A. Epprecht.

(27. III. 36).

Allgemeines. Wir können prinzipiell zwei verschiedene Arten der Beeinflussung einer reaktionsfähigen Gruppe durch einen Substituenten unterscheiden<sup>1)</sup>:

I. Durch den Substituentendipol wird das elektrische Feld rings um die reagierende Molekel verändert. Es hat dies zur Folge, dass Ionen oder Molekeln, welche während der Reaktionsbetätigung an die reagierende Gruppe heran- oder von dieser weggeführt werden, ihren Weg im zusätzlichen Felde des Substituentendipols zurücklegen müssen. Dies wird sich hauptsächlich dann auswirken, wenn es Ionen sind, welche bei der Reaktionsbetätigung eine Rolle spielen, wie beispielsweise beim Aciditätsvorgang. In der Abhandlung I<sup>2)</sup> sind Gleichungen mitgeteilt worden, welche die Veränderung des Aciditätsgleichgewichtes durch dieses Feld des Substituentendipols behandeln<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Wir wollen dabei von sterischen Hinderungen, die bei den von uns betrachteten Aciditätsgleichgewichten praktisch keine Rolle spielen, absehen.

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach und H. Egli, *Helv.* 17, 1183 (1934).

<sup>3)</sup> Es soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass sich Gleichgewichtsmessungen vorzüglich zur Feststellung solcher polarer Effekte eignen. Diese wirken immer nur auf die eine der beiden das Gleichgewicht zusammensetzenden Reaktionen. Erst für die unter II zu beschreibenden Effekte sind Bedenken gegen Gleichgewichts-

II. Eine prinzipiell von I verschiedene Beeinflussung beruht auf der Veränderung der Eigenschaften der reagierenden Gruppe selbst. Es handelt sich um eine Änderung ihrer Elektronenhülle. Wir wollen dies deshalb eine elektronische Beeinflussung nennen. Handelt es sich um eine Aciditätsbetätigung, so bedingt die elektronische Änderung eine Veränderung der Ein- und Austrittsarbeiten des Protons in oder aus der Elektronenhülle. Oder handelt es sich um eine Reduktion oder Oxydation der reagierenden Gruppe, so wirkt sich die elektronische Änderung in der veränderten Stabilität der Elektronensysteme der beiden Redoxstufen aus.

Diese elektronische Änderung II könnte eventuell wenigstens zum Teil auch durch das Feld des Substituentendipols bedingt sein. Darüber können wir nun auf Grund der Befunde der ersten Abhandlung und späterer Untersuchungen mit recht grosser Sicherheit die wichtige Aussage machen, dass dem nicht so ist. Das Feld des Substituentendipols verändert die Eigenschaften der reagierenden Gruppe nicht. Elektronische Änderungen wirken nach einem prinzipiell verschiedenen Mechanismus und sind keine Feldwirkungen.

Wir belegen diese Behauptung durch die folgenden Tatsachen:

1. Eine auf eine Säuremolekel gesetzte Ionenladung beeinflusst die saure Gruppe nicht elektronisch. Es ist dies daraus zu ersehen, dass die Beeinflussung von der Art der sauren Gruppe unabhängig und eine eindeutige Funktion des Abstandes: Ladung—saure Gruppe ist<sup>1)</sup>. Saure Gruppen mit verschiedenen Elektronengebäuden, wie  $-\text{SH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_3$  usw., müssten auf elektronische Änderungen verschieden reagieren.

2. Untersucht man den Substituenteneinfluss bei Phenolen und Thiophenolen, so kann man elektronische Beeinflussungen nachweisen, denn die SH- und die OH-Gruppe reagieren auf diese verschiedenartig. Der experimentelle Befund zeigt nun, dass die elektronische Beeinflussung vom Felde vollkommen unabhängig ist. Zwei Substituenten können identische elektronische Änderungen verursachen und zugleich Feldwirkungen von entgegengesetztem Vorzeichen ausüben<sup>2)</sup>.

3. Polare Einflüsse sind durch Ändern des Lösungsmittels beeinflussbar, da die Feldwirkungen von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels abhängen. Die Messungen haben gezeigt,

messungen, wie sie häufig in der Literatur (*W. Hückel*, „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“, Bd. II 265, 273 (1931); *E. Hertel*, *Z. physikal. Ch.* [B] **29**, 178 (1935)) ausgesprochen werden, in gewissem Sinne gerechtfertigt, weil man nicht weiss, ob der Substituent auf die Hin- oder die Her-Reaktion wirkt. Hier soll diese Aufteilung des Einflusses auf die Hin- und Her-Reaktion aber gar nicht vorgenommen werden, sondern es soll lediglich die Anwesenheit und ungefähre Grösse des Einflusses II nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> *G. Schwarzenbach*, *Z. physikal. Chem.* [A] **176**, 133 (1936).

<sup>2)</sup> *G. Schwarzenbach* und *H. Egli*, *Helv.* **17**, 1183 (1934).

dass die nach 2 aufgefundenen elektronischen Änderungen sich nicht durch das Lösungsmittel beeinflussen lassen. Der elektronische Einfluss wurde deshalb Ketteneffekt genannt, weil er offenbar durch die Atomkette geht.

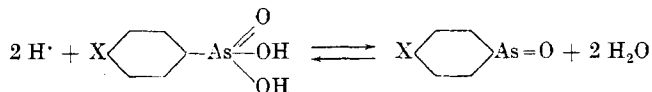
Während der Mechanismus der polaren Einflüsse nach I vollkommen klar ist, ist die elektronische Beeinflussung nach II in ihrer Wirkungsweise vorläufig noch rätselhaft. Der Zweck dieser Untersuchungen besteht darin, in vielen Fällen die Substituenteneinflüsse zu messen und die polaren Einflüsse möglichst quantitativ abzutrennen. So hoffen wir schliesslich etwas über den Mechanismus der elektronischen Einflüsse zu erfahren. Gewisse Aussagen können hier schon gemacht werden.

Methodisches. Der polare Einfluss des Substituenten kann wegen Unkenntnis der speziellen dielektrischen Verhältnisse in der Umgebung der Säuremolekel nicht rechnerisch ermittelt werden, ob schon der Wirkungsmechanismus bekannt ist. Wir können aber drei Methoden angeben, welche die Abtrennung der polaren Einflüsse vom Gesamteinfluss erlauben.

a) Die polaren Einflüsse sind nicht von der Art der sauren Gruppe abhängig, sondern nur von der räumlichen Entfernung: Substituent — austretendes Proton. Man sucht sich nun zwei Säuren mit verschiedenen sauren Gruppen und setzt bei beiden den Substituenten in dieselbe Entfernung. Ist keine elektronische Beeinflussung vorhanden, so wirkt der Substituent in beiden Fällen gleich stark. Ein elektronischer Einfluss wirkt sich in einer Abweichung von der konstanten Aciditätsdifferenz aus.

b) Die polaren Einflüsse sind von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels abhängig. Jede Säure verändert ihr Normalaciditätspotential beim Übergang von Wasser zu Alkohol in charakteristischer Art und Weise. Diese Aciditätsveränderung wird durch einen Substituenten gestört. Die Abweichungen von der normalen Aciditätsveränderung sind ein Mass für die Grösse des polaren Einflusses, auf welchen deshalb geschlossen werden kann<sup>1)</sup>.

c) Mit reaktionsfähigen Gruppen, welche während der Reaktionsbetätigung ihre Ladung nicht verändern, können elektronische Einflüsse durch Gleichgewichtsmessungen nachgewiesen werden, weil die polaren Einflüsse nicht wirken. Dies ist beispielsweise beim Übergang von Arsinsäure zu Arsenoxyd der Fall:



<sup>1)</sup> Die in der ersten Abhandlung erläuterten Zusammenhänge zwischen Stellung des Substituenten, seinem Dipol und der Abhängigkeit des Normalaciditätspotentiales vom Lösungsmittel, sind seither an Hand eines grossen experimentellen Materials erhärtet worden. *L. A. Woolen und L. P. Hammet, Am. Soc. 57, 2289 (1935).*

Auf das Redoxpotential dieser beiden Oxydationsstufen wirken nur die elektronischen Änderungen. Diese Feststellung ist unabhängig vom Mechanismus der Potentialeinstellung, welcher eventuell über Zwischenkörper wie Methylenblau/Leukomethylenblau oder Jod/Jodid erfolgt. Für den polaren Einfluss ist nur der Ladungsunterschied der beiden Redoxstufen, deren Aktivitäten in die *Peter'sche* Gleichung eingesetzt werden, massgebend<sup>1)</sup>. *H. Erlenmeyer*<sup>2)</sup> hat Redoxpotentiale solcher p-substituierter Arsinsäuren gemessen und gefunden, dass die Substituenten keine merklichen Einflüsse ausüben<sup>3)</sup>. Von der p-Stellung aus wirken Substituenten demnach nicht elektronisch, in Übereinstimmung mit Befunden aus Aciditätsmessungen, die nach Methode a) und b) mit *Egli* erhalten wurden.

Substituenteneinflüsse bei aliphatischen Säuren. In der ersten Abhandlung dieser Artikelserie war von den Phenolen und Thiophenolen die Rede. Es ist uns dort in gewissen Fällen geglückt, den Gesamteinfluss des Substituenten quantitativ in die elektronische (Ketteneffekt) und die polare Beeinflussung aufzuteilen. Ein Substituent übt im Benzolkern von der ortho-Stellung aus ausserordentlich stark elektronisch, von der Meta-Stellung aus nur noch mässig stark, hier überwiegen bereits die polaren Einflüsse, und in der para-Stellung ist die elektronische Beeinflussung verschwindend klein geworden.

In der vorliegenden Untersuchung soll etwas über die Substituenteneinflüsse bei aliphatischen Säuren ausgesagt werden. Die Untersuchung bei diesen Körpern ist schwieriger, weil auf den Nachweis der elektronischen Beeinflussung nach a) verzichtet werden muss. Man findet keine ähnlichen sauren Gruppen mit verschiedenen Elektronengebäuden, deren Acidität messbar wäre. Zum Vergleich mit der sauren Sulphydrylgruppe ist die alkoholische Hydroxylgruppe wegen ihrer geringen Acidität nicht geeignet. Der

<sup>1)</sup> Der Mechanismus der Potentialeinstellung muss die Ionen bezeichnen, welche primär der Elektrode das Potential aufdrücken. Könnten wir die Aktivität dieser primären eigentlichen Redoxkörper (I', II'), die sich natürlich in der Ladung unterscheiden, in die *Peter'sche* Gleichung einsetzen:

$$\pi = \pi_0' + RT/2 F \cdot \ln (I')/(II').$$

so kämen im Redoxpotential  $\pi_0'$ , wie es *Erlenmeyer* erläuterte, genau wie im Aciditätspotential, die polaren Einflüsse zur Auswirkung. Die primären Redoxkörper stehen nun aber in einem Komplexgleichgewicht oder Aciditätsgleichgewicht mit den sekundären Redoxkörpern I und II. In das messbare Redoxpotential  $\pi_0$  gehen alle diese Gleichgewichtskonstanten ein, die alle ebenfalls elektrostatisch beeinflusst werden. Wie eine einfache Überlegung zeigt, heben sich die polaren Wirkungen gegenseitig auf, so dass  $\pi_0$  von polaren Einflüssen unabhängig wird.

<sup>2)</sup> *H. Erlenmeyer* und *E. Willi*, *Helv.* **18**, 733 (1935).

<sup>3)</sup> Die Nitrogruppe übt nach den Messungen *Erlenmeyer's* eine geringe Wirkung auf das Redoxpotential aus. Bei dieser Gruppe, die wir nicht untersucht haben, sind aber spezielle Verhältnisse nicht unwahrscheinlich.

Carboxylgruppe, deren Aciditätsbetätigung besonderer Art ist<sup>1)</sup>, kann keine gleichartige Gruppe anderer Acidität an die Seite gestellt werden. Der beste Vergleich wäre noch derjenige zwischen der Mercaptogruppe und der Ammoniumgruppe. Hier wirkt aber der Ladungsunterschied störend.

So muss man nach der Methode b) aus der Aciditätsveränderung der Säuren beim Übergang zu andern Lösungsmitteln und ihrer Beeinflussung durch den Substituenten etwas auszusagen versuchen. Dass der Substituent in der unter b) beschriebenen Weise wirksam ist, kann an Hand früher veröffentlichter Messungen qualitativ gezeigt werden. Wir betrachten die erste Dissoziationsstufe der Dicarbonsäuren und der Dimercaptane, bei denen die zweite Carboxylgruppe bzw. Sulfhydrylgruppe als Substituent wirkt: HOOC—R—COOH, HS—R—SH. Diese Substituenten wirken in beiden Fällen acidifizierend, und der Einfluss ist zum Teil polarer Natur. Beim Übergang von Wasser zu Alkohol werden die Säuren schwächer, aber der acidifizierende Einfluss des Substituenten wird dafür grösser. Deshalb wird die Aciditätsschwächung um so geringer, je grösser der polare Einfluss ist. Nehmen wir bei den obigen Dicarbonsäuren und Dimercaptanen als R eine wechselnd lange Kohlenstoffkette, so bekommen wir den grössten polaren Einfluss bei der kürzesten Kette und infolgedessen bei dieser auch den geringsten Aciditätsgang, wie es in der folgenden Tabelle I ersichtlich ist. Diese enthält die Aciditätsdifferenzen  $(\epsilon_{ac})_a - (\epsilon_{ac})_b$  zwischen zwei Lösungsmitteln *a* und *b*. Es handelt sich um Wasser-Alkohol-Mischungen, deren Alkoholkonzentration (Vol.%) im Index vermerkt ist.

**Tabelle I.**  
Aciditätsdifferenzen in Millivolt

n	$(\epsilon_{ac})_0 - (\epsilon_{ac})_{80}$ bei HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —COOH <sup>2)</sup>	$(\epsilon_{ac})_{43} - (\epsilon_{ac})_{95}$ bei HS—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n+2</sub> —SH <sup>3)</sup>
0	—	+ 80
1	+ 87	+ 92
2	+ 113	+ 105
3	+ 129	+ 105

Diese Aciditätsdifferenzen streben also einer bestimmten Grenze zu, welche derjenigen der unsubstituierten Säure entspricht. Diese Grenze ist bei den Dimercaptanen bei vier zwischen den Sulfhydrylgruppen liegenden Methylengruppen bereits erreicht. Wir können also folgern, dass im Tetramethylen-dimercaptan und Pentamethylen-dimercaptan der polare Einfluss verschwindend geworden ist. Da

<sup>1)</sup> S. Helv. **19**, 172 (1936).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. **16**, 522 (1933).

<sup>3)</sup> G. Schwarzenbach und A. Epprecht, Helv. **19**, 177 (1936).

diese beiden Körper nahezu dasselbe Normalaciditätspotential besitzen, ist offenbar auch der elektronische Einfluss nicht mehr verspürbar. Wir können also behaupten, dass auch in aliphatischen Ketten die elektronische Beeinflussung rasch kleiner wird und nicht über drei Methylglieder hinausreicht.

Die Kenntnis der Acidität eines unsubstituierten aliphatischen Mercaptans, zu der wir so gelangt sind, ist wegen des Vergleichs mit dem unsubstituierten aromatischen Mercaptan von Interesse. Zu diesem Zwecke seien die Normalaciditätspotentiale auf das Lösungsmittel Wasser extrapoliert. Wir erhalten dann die folgende interessante Zusammenstellung, bei der die Dissoziationskonstanten in Klammern ebenfalls angegeben wurden:

Tabelle II.

Schwefelwasserstoff . .	- 0,41 (10 <sup>-7,0</sup> ) <sup>1)</sup>	Wasser . .	- 0,91 (10 <sup>-15,5</sup> ) <sup>2)</sup>
aliphat. Mercaptan . . .	- 0,62 (10 <sup>-10,7</sup> )	Alkohol . .	- 0,91 (10 <sup>-15,5</sup> ) <sup>3)</sup>
aromat. Mercaptan . . .	- 0,42 (10 <sup>-7,2</sup> )	Phenol . .	- 0,57 (10 <sup>-9,9</sup> )

Die aliphatischen und die aromatischen Reste wirken demnach äusserst verschieden auf die SH- und die OH-Gruppe. Die Einführung des Phenylrestes in die Wassermolekel erhöht die Acidität der Letztern um das 10<sup>5</sup>- bis 10<sup>6</sup>-fache, während die Einführung in den Schwefelwasserstoff dessen Acidität kaum verändert. Die aliphatische Gruppe wirkt gerade umgekehrt. Sie verändert bei ihrer Einführung die Acidität des Wassers nur wenig, senkt aber dagegen diejenige des Schwefelwasserstoffes ganz ausserordentlich um das etwa 10<sup>3,5</sup>-fache. Bei diesen Wirkungen handelt es sich sicherlich zum überwiegenden Teil um elektronische Änderungen, da sonst die Wirkung auf OH und SH ähnlich sein müsste. Das geht auch daraus hervor, dass das aromatische und aliphatische Mercaptan identische Aciditätsänderungen beim Wechseln des Lösungsmittels erleiden.

In dieser Abhandlung werden Aciditätsmessungen an einigen Malonsäure-mono-äthylestern mitgeteilt:



und mit denjenigen der entsprechenden Propionsäuren verglichen. Die veresterte zweite Carboxylgruppe ist der Substituent. R bedeutet

<sup>1)</sup> K. Jellinek und J. Czerwinski, Z. physikal. Ch. **102**, 438 (1922).

<sup>2)</sup> Die Aktivität des Wassers wässriger Lösungen gleich seiner Konzentration gesetzt.

<sup>3)</sup> Der Methylalkohol hat eine kaum geringere Acidität als das Wasser, wie aus der Grösse der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion  $\text{H}_2\text{O} + \text{OCH}_3' = \text{OH}' + \text{CH}_3\text{OH}$  hervorgeht. N. Bjerrum und A. Unmack, Z. physikal. Ch. **129**, 347 (1927); **131**, 371, **133**, 45 (1928).

Wasserstoff oder aliphatische Reste, von denen Äthyl- und Propyl- eingeführt wurden. Durch diese sollte der polare Einfluss des Substituenten verändert werden können, indem sein Anteil, der durch die Säuremolekel selbst geht, durch voluminöse R-Reste vergrößert wird. Diese Beispiele wurden deshalb gewählt, weil die beiden Aciditätsstufen der Dicarbonsäuren selbst schon untersucht worden sind<sup>1)</sup>. Dies war die Untersuchung des Einflusses einer Ionenladung als Substituent in den obigen Säuren. Die R-Reste wirken dabei wie vorauszusehen war, je nach ihrem Volumen, indem durch ihre Einführung das Lösungsmittel durch ein Medium mit kleinerer Dielektrizitätskonstante verdrängt und die polare Beeinflussung vergrößert wird.

Mit andern Worten, in der Gleichung:

$$(\epsilon_{ac})_s - (\epsilon_{ac}) = N/F \left( \frac{e_0 \cdot \mu \cdot \cos \alpha}{r \cdot 2 \cdot D^x \cdot d^{(1-x)} \cdot k} \right) + A^2$$

verkleinern wir durch die Einführung der R-Reste die Potenz  $x$ , welches sich in einer Vergrößerung von  $(\epsilon_{ac})_s - (\epsilon_{ac})$  auswirken muss. Zugleich wird die Lösungsmittlempfindlichkeit wegen der Abhängigkeit von  $D$  verändert.

Die Tabelle III enthält die gemessenen Normalaciditätspotentiale für verschiedene Wasser-Alkohol-Mischungen.

**Tabelle III.**  
Normalaciditätspotentiale in Volt bei 20°.

Alkohol Vol. %	Malons- mono- ester	Propion- säure	Diäthyl- malonsäure- mono-ester	Diäthyl- essig- säure <sup>3)</sup>	Dipropyl- malonsäure- mono-ester	Dipropyl- essigsäure <sup>3)</sup>
18,1	-0,2145	-0,2999	-0,2309	-0,2952	-0,2360	-0,3015
42,3	-0,2520	-0,3350	-0,2867	-0,3521	-0,2986	-0,3625
60,0	-0,2843	-0,3710	-0,3291	-0,3879	-0,3389	-0,4015
77,8	-0,3194	-0,4066	-0,3687	-0,4271	-0,3754	-0,4330
95,0	-0,3657	-0,4516	-0,4130	-0,4698	-0,4182	-0,4747

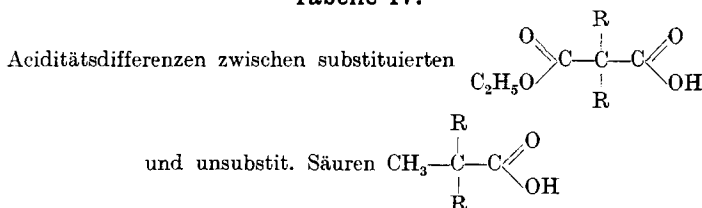
In der Tabelle IV sind die Aciditätsdifferenzen  $(\epsilon_{ac})_s - (\epsilon_{ac})$  verzeichnet:

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. 16, 529 (1933).

<sup>2)</sup>  $(\epsilon_{ac})_s, (\epsilon_{ac})$ : Normalaciditätspotentiale der substituierten und unsubstituierten Säure;  $N$ , Loschmidt'sche Zahl;  $F$ , Faraday'sche Konst.  $e_0$ , Elektronenladung;  $\mu$ , Moment des Substituentendipols;  $\alpha$ , Winkel zwischen Dipolachse und Verbindung Dipol-saure Gruppe;  $r$ , Abstand Substituent-saure Gruppe;  $D$ , Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels;  $d$ , des Molekelinnern,  $k$  und  $x$  Konstanten.  $A$ , elektronische Beeinflussung; s. Helv. 17, 1183 (1934).

<sup>3)</sup> An Stelle von Diäthyl- und Dipropyl-propionsäure wurde der leichteren Herstellbarkeit wegen Diäthyl- und Dipropyl-essigsäure verwendet. Sie dürften sich in der Acidität kaum voneinander unterscheiden.

Tabelle IV.



Alkohol Vol. %	R = H	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
18,1	0,085	0,064	0,065
42,3	0,083	0,065	0,064
60,0	0,087	0,059	0,063
77,8	0,087	0,058	0,058
95,0	0,086	0,057	0,057

Wie die Zahlenreihe der zweiten Rubrik der Tabelle IV erkennen lässt, ist die Aciditätsdifferenz zwischen Malonsäure-mono-äthylester und Propionsäure nicht von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängig (keine Abhängigkeit von *D*). Das besagt, dass der Substituent, die veresterte Carboxylgruppe, auf die Acidität der Carboxylgruppe keinen polaren Einfluss ausübt. Der gesamte Substituenteneinfluss ist deshalb elektronischer Art. Dieses Resultat ist verblüffend, da man der Estergruppe ein grosses Dipolmoment zuschreiben muss. Man hat also anzunehmen, dass die Richtung des zusammengesetzten Dipols derart liegt, dass er die Carboxylgruppe nicht elektrostatisch zu beeinflussen vermag.

Beim Diäthyl- und Dipropyl-malonester liegen die Verhältnisse ähnlich. Ein geringer Gang der Aciditätsdifferenz ist zwar festzustellen, doch ist er so aussergewöhnlich gering, dass nur eine geringfügige elektrostatische Beeinflussung in Frage kommt. Auch hier ist also der Substituenteneinfluss wesentlich elektronischer Art.

Zufälligerweise ist also die Untersuchung an einem Substituenten durchgeführt worden, der sich für die Analyse des elektronischen Effektes besonders gut eignet, da der polare Einfluss zu vernachlässigen ist. Dieser elektronische Einfluss ist recht gross, was wegen der Nähe des Substituenten nicht verwundert. Substituent und saure Gruppe sind nur durch eine einzige Methylengruppe getrennt. Interessant sind aber die Messungen deshalb, weil sie zeigen, dass aliphatische Kohlenwasserstoffreste als Substituenten an diesem trennenden Methylen die elektronische Beeinflussung abschwächen. Es ist oben auseinandergesetzt worden, dass solche Reste auf den polaren Effekt gerade umgekehrt eine verstärkende Wirkung ausüben müssten. Es ist dies eine neue Bestätigung, dass der Einfluss nicht polarer Natur sein kann.



Wir wissen nun, dass auch in aliphatischen Ketten die elektronische Beeinflussung rasch abklingt, und vor allem wissen wir etwas über die Wirkung von Seitenästen der Kette, welche den Substituenten von der reaktiven Gruppe trennen.

#### Der Mechanismus der elektronischen Beeinflussung.

Bei der Einführung eines Substituenten in eine organische Molekel wird das ganze Elektronengebäude der Molekel verändert. Diese Veränderung hat nichts mit dem elektrostatischen Felde des Substituentendipols zu tun, sondern gehorcht besondern Gesetzmässigkeiten<sup>1)</sup>. Die Veränderung eines bestimmten Atoms der Molekel hängt nicht von seiner räumlichen Entfernung vom Substituenten ab, sondern von der Anzahl der Kettenglieder zwischen dem betrachteten Atom und dem Substituenten. Folgende Aussagen können gemacht werden: 1. Die elektronische Veränderung hängt von der „elektrischen Gegensätzlichkeit“<sup>2)</sup> des Substituentenelementes zum Kohlenstoff ab. Je grösser die Gegensätzlichkeit, desto grösser die elektronische Beeinflussung. Sie nimmt deshalb in der folgenden Reihenfolge zu:  $C < N < O < \text{Halogen}$ . 2. Sie reicht praktisch sowohl in aliphatischen wie auch in aromatischen Ketten höchstens bis zum 5. Atom vom Substituenten aus gerechnet, wenn wir diesem die Nummer 1 geben. 3. Die Veränderung ist am stärksten, wenn die Atomkette zwischen dem Substituenten und dem betrachteten Atom unverzweigt ist. Seitenäste verringern die Beeinflussung.

Diese experimentellen Aussagen rufen nun folgendem Bild des Substituenteneinflusses. Ersetzen wir in einer Molekel irgendein Atom (Wasserstoff) durch ein anderes (Substituent), so ändern die Elektronenhüllen der Atome der Umgebung ihre Eigenschaften. Das Substituentenatom teilt gleichsam seine chemischen Eigenschaften den Nachbaratomen mit. Diese Beeinflussung reicht etwa bis zum 5. Atom vom Substituenten aus und erstreckt sich auch auf Verzweigungen. Sind aber mehrere Zweige vorhanden, so ist der Einfluss im einzelnen Zweig geringer als wenn dieser allein beeinflusst wäre. Durch die Veränderung, welche der Substituent in der Molekel hervorruft, die auch eine Änderung der Elektronenlagen bedingt, wird auch das Feld rings um die Molekel verändert, wodurch der polare Effekt hervorgerufen wird, von dem eingangs die Rede war.

Dieses Bild lässt sich sehr einleuchtend machen, wenn man die Änderung der Eigenschaften der Atome durch eine Verschiebung der Elektronen zum oder vom Substituenten beschreibt. Es erhält

<sup>1)</sup> Natürlich ist daneben auch eine elektrostatische Veränderung vorhanden. Diese kommt aber reaktiv nicht zum Ausdruck, sie verändert die Reaktionsfähigkeit der von ihr betroffenen Atome nicht.

<sup>2)</sup> Vielleicht besser chemischen Gegensätzlichkeit, d. h. ihre Gegensätzlichkeit in bezug auf ihre metallischen oder metalloiden Eigenschaften.

aber das Verwunderliche durch die Aussage, dass die Kräfte, welche die Veränderung ausüben, nicht elektrostatischer Natur sind, während elektrostatische Kräfte sicherlich eine Verschiebung hervorrufen, die sich aber in der Reaktionsfähigkeit der Atome nicht bemerkbar macht.

Das hier entworfene Bild des Substituenteneinflusses erinnert an einige weitere Beobachtungen, die mit den Eigenschaften des beeinflussenden Substituenten selbst zu tun haben. Wir finden den Zusammenhang mit dem oben Gesagten, wenn wir annehmen, dass die Atome der Molekel der Beeinflussung durch den Substituenten einen Widerstand entgegensetzen. Nach dem oben entworfenen Bild kann demnach der Substituent selbst dem Zustand, dem er zustrebt (etwa der Ionenform bei Chlor), um so näher kommen, je länger und je verzweigter die an ihn gebundene Kohlenstoffkette ist.

Die Dipolmomente monosubstituierter Kohlenwasserstoffe nehmen mit der Länge der Kohlenstoffkette und ihrer Verzweigung zu<sup>1)</sup>.

	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$
Momente (e. st. E.)	$1,86 \times 10^{-18}$	$2,03 \times 10^{-18}$	$2,05 \times 10^{-18}$	$2,14 \times 10^{-18}$

Dieser bekannte Effekt wird gewöhnlich mit Induktion bezeichnet<sup>2)</sup>, indem man sich vorstellt, dass das konstante Moment des Substituenten im Kohlenwasserstoffrest ein Zusatzmoment elektrostatisch erzeuge. Wir sind dagegen geneigt, in diesem Verhalten unsere elektronische Veränderung des Kohlenwasserstoffrestes durch den Substituenten zu erkennen, die es ihm ermöglicht, ein grösseres Moment zu bekommen, weil er seine chemische Eigenart dem grossen und verzweigten Kohlenwasserstoffrest gegenüber besser behaupten kann.

In dieser Hinsicht, dass nämlich das grössere Moment dem Substituenten selbst zukommt und nicht durch ein induziertes Zusatzmoment hervorgerufen wird, finden wir in reaktionskinetischen Studien von *Polanyi* und Mitarbeitern<sup>3)</sup> eine Stütze. An Hand der Reaktion zwischen Halogenalkyl und Natriumdampf wird da gezeigt, dass mit dem Anwachsen des Momentes des Halogenalkyls auch die chemische Reaktionsfähigkeit des Halogens ansteigt, also eine spezifische Eigenschaft des Substituenten selbst. Dass die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Halogens, entsprechend dem grösseren Dipolmoment der C—Cl-Bindung, nicht elektrostatisch dadurch zustande kommt, dass das Chlor seine Elektronegativität aus einer langen und verzweigten Kohlenstoffkette durch Elektronenzug weitgehender befriedigen kann, als aus einer kurzen und unverzweigten Kette, erkennen wir am Verhalten von ungesättigten

<sup>1)</sup> *O. Fuchs* und *K. L. Wolf*, „Dielektrische Polarisation“, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1935, S. 360.

<sup>2)</sup> *H. A. Stuart*, *Physikal. Z.* **31**, 80 (1930).

<sup>3)</sup> *H. v. Hartel*, *N. Meer* und *M. Polanyi*, *Z. physikal. Ch. [B]* **19**, 139 (1932).

Alkylchloriden. Dort ist nämlich die Reaktionsfähigkeit nicht mehr einfach von der Grösse des organischen Restes abhängig, sondern von der Stellung zur Doppelbindung. Ist die Kohlenstoffkette zwischen Doppelbindung und Substituent geradzahlig, so finden wir Erniedrigung, im andern Falle Erhöhung der Reaktionsfähigkeit<sup>1)</sup>. Dieser Befund dürfte elektrostatisch nicht erklärbar sein.

Die Befunde von *Polanyi* stehen keineswegs vereinzelt da. Genau analoge Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit einer bestimmten Gruppe und Konstitution des an sie gebundenen Kohlenwasserstoffrestes findet man bei vielen andern Reaktionen<sup>2)</sup>, so dass ihnen allgemeinere Gültigkeit zukommt. Wir erwähnen hier einige: Verseifen einer Estergruppe mit Bromwasserstoff<sup>3)</sup>, Alkylchloridbildung aus Alkohol und Salzsäure<sup>4)</sup>, Austausch von Brom durch Jod in Alkylbromiden<sup>5)</sup>, Hydrolyse und Alkoholyse und andere mehr.

Der von uns hier beschriebene polare und elektronische Einfluss könnte vielleicht mit dem „general“ und „induced“ effect der englischen Literatur<sup>6)</sup> identifiziert werden. Doch möchten wir unsere klare, hier definierte Ausdrucksweise beibehalten, um einer nutzlosen Auseinandersetzung terminologischer Art wenn möglich zu entgehen.

### Experimenteller Teil.

Die Mono-äthylester von Malonsäure, Diäthyl-malonsäure und Dipropyl-malonsäure wurden durch partielles Verseifen der Di-ester nach den Angaben von *Marguery*<sup>7)</sup> bzw. *Crichton*<sup>8)</sup> hergestellt.

<sup>1)</sup> Das ist die sogenannte Doppelbindungsregel, über die ein umfangreiches Material vorliegt und die auch elektronentheoretisch zu deuten versucht wurde. *O. Schmidt*, Z. El. Ch. **39**, 969 (1933); **40**, 218 (1934) und spätere Mitteilungen.

<sup>2)</sup> *N. Neer* und *M. Polanyi*, Z. physikal. Ch. [B] **19**, 164 (1932).

<sup>3)</sup> *B. W. Tronow* und *N. Ch. Ssidgatullin*, B. **62**, 2850 (1929).

<sup>4)</sup> *P. Petrenko-Kritschenko* und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **115**, 289 (1925).

<sup>5)</sup> *J. B. Conant* und Mitarbeiter, Am. Soc. **46**, 232 (1924); **47**, 476 (1925).

<sup>6)</sup> Der „induced effect“ wird gewöhnlich als eine Elektronenverschiebung, also elektrostatisch aufgefasst, aber in den Auswirkungen genau so beschrieben wie die hier behandelte elektronische Beeinflussung. Man hätte sich also den Mechanismus des „induced effect“ anders als üblich vorzustellen. Beschreibung des Effektes *R. Robinson*, „Outline of an electrochemical theory of the course of organic reactions“. London 1932; *C. K. Ingold*, Soc. **1933**, 1120; R. **48**, 797 (1929). Bemerkenswert ist, dass unsere elektronische Beeinflussung bei den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns nicht alterniert. Gewisse Autoren beschreiben den „induced effect“ alternierend. (*Ingold*, l. c.; *G. W. Wheland* und *Linus Pauling*, Am. Soc. **57**, 2086 (1935)). Alternierende Eigenschaften, wie sie die Substitutionsregelmässigkeiten andeuten, rühren offenbar von der Möglichkeit der Bildung sehr reaktionsfähiger Elektronen-Isomere her, deren Existenz, falls sie nur in kleiner Menge im Gleichgewicht vorliegen, bei Aciditätsmessungen nicht bemerkt werden (siehe den „electromeric effect“ der englischen Literatur und die farbigen Elektromeren von *Burawoy*).

<sup>7)</sup> *M. Marguery*, Bl. [3] **33**, 542 (1905).

<sup>8)</sup> *D. C. Crichton*, Soc. **89**, I, 929 (1906).

Durch Destillation im Vakuum wurden sie schliesslich gereinigt. Ihre Reinheit wurde durch alkalimetrische Titration der neutralisierbaren Carboxylgruppe festgestellt. Auch die Mono-ester der mono-alkylierten Malonsäuren wurden auf dieselbe Weise hergestellt, doch bereitete ihre Darstellung in absoluter Reinheit Schwierigkeiten. Offenbar handelt es sich um wenig stabile Produkte.

Malonsäure-mono-äthyl-ester, flüssig, Sdp. <sub>15 mm</sub> 120°, Titrierbares H' = 0,760%, Ber. = 0,757.

Diäthylmalonsäure-mono-äthylester, Smp. = 35°, Sdp. <sub>15 mm</sub> 137,5° Titrierbares H' = 0,531%, Ber. = 0,532.

Dipropyl-malonsäure-mono-äthylester Smp. = 49°, Sdp. <sub>15 mm</sub> 156°, Titrierbares H' = 0,461%, Ber. = 0,463.

Diäthyl-essigsäure und Dipropyl-essigsäure wurden durch Decarboxylierung der entsprechenden Malonsäuren gewonnen.

Das Wasserstoffpotential eines Gemisches von Säure und Natronlauge im ungefähren Verhältnis von 2 : 1 im Lösungsmittel von genau bekannter Zusammensetzung wurde in der früher beschriebenen Art und Weise gemessen und daraus die Normalaciditätspotentiale berechnet. Die Potentiale stellen sich gut und rasch ein und sind ausgezeichnet reproduzierbar. Es wurde auch versucht, die Aciditätspotentiale  $\alpha$ -alkylierter  $\beta$ -Brompropionsäuren, in denen unser Substituent durch Brom ersetzt ist, zu messen. Es zeigte sich jedoch, dass in diesen Säuren das Brom durch die Wasserstoffelektrode glatt heraus reduziert wird.

Die Tabelle V orientiert über die Einzelmessungen, von denen jede mindestens viermal ausgeführt wurde.

Tabelle V.

a = analytische Konzentration der Säure in Grammolen in 10000 l.  
 b = analytische Konzentration der Natronlauge in Grammolen in 10000 l.  
 E = Wasserstoffpotential gegenüber gesättigter Kalomelektrode bei 20°.  
 % = Alkoholkonzentration des Lösungsmittels in Vol. %.

	95,0%			77,8%			60,0%			42,3%			18,1%		
	a	b	E	a	b	E	a	b	E	a	b	E	a	b	E
Malons.-ester	42,3	18,5	6011	43,2	18,9	5573	38,5	20,9	5339	38,5	20,9	5035	38,5	20,9	4699
Propionsäure	60,1	27,7	6881	61,3	28,3	6455	32,0	17,4	6203	32,0	17,4	5853	32,0	17,4	5509
Diäthyl-mal-mono-ester	43,7	18,5	6489	44,6	18,9	6049	30,3	17,4	5818	30,3	17,4	5404	30,3	17,4	4875
Diäthyl-essigsäure . . .	41,6	23,1	7163	42,4	23,6	6761	43,7	20,9	6305	43,7	20,9	5956	43,7	20,9	5392
Dipropyl-mal-ons.-ester .	44,2	23,1	6616	45,2	23,6	6210	35,5	17,4	5831	35,5	17,4	5439	35,5	17,4	4843
Dipropyl-essig	35,7	18,5	7176	36,4	18,9	6789	36,6	17,4	6442	36,6	17,4	6059	36,6	17,4	5455

Zürich, Chemisches Institut der Universität.