

wonach er bei 270—272° schmolz und mit der oben beschriebenen Substanz von der Oxydation des Keto-acetyl-dihydro-oleanolsäuremethylesters keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Nach der Methode von *Zeisel* konnte kein Methoxyl festgestellt werden.

21,97 mg Subst. wurden 48 Stunden mit 3 cm³ 0,5-n. alkoholischer Kalilauge gekocht; der Alkaliverbrauch betrug 0,855 cm³ 0,1-n.

C₃₂H₄₈O₆ ½ Mol.-Gew. Ber. 263 Äquiv.-Gew. Gef. 258

Die Mikroanalysen sind in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. *M. Furler*) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

46. Der Mechanismus von Substitutionseinflüssen auf die Reaktionsfähigkeit von Benzolderivaten

von G. Schwarzenbach und E. Rudin.

(13. II. 39.)

1. Empirische Regelmässigkeiten.

Die Starrheit der aromatischen Molekeln, die es mit sich bringt, dass ein Substituent gegenüber einer reaktionsfähigen Gruppe derselben Molekel in jeder Beziehung fixiert erscheint, schafft besonders übersichtliche Verhältnisse inbezug auf die Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit durch den Substituenten. So hat man bei m- und p-substituierten Benzolderivaten eine Reihe von empirischen Gesetzmässigkeiten gefunden, die ihren kompaktesten Ausdruck in der Gleichung (1), welche *L. P. Hammett*¹⁾ mitgeteilt hat, finden.

$$\lg (K_s/K) = \sigma \cdot \rho \quad (1)$$

K_s ist dabei eine Reaktionskonstante, eine Gleichgewichts- oder eine Geschwindigkeitskonstante einer substituierten Verbindung, und K die entsprechende Grösse bei der unsubstituierten Substanz. Sie können also etwa die Aciditätskonstanten von Carbonsäuren, Phenolen oder Aniliniumionen sein, aber auch etwa die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung von Benzoesäure-estern, der Veresterung von Benzoesäuren oder der Bromierung von substituierten Acetophenonen. Von den Konstanten σ und ρ hängt die erste ausschliesslich vom Substituenten und seiner Stellung in der Molekel ab, während ρ eine charakteristische Grösse der betrachteten Reaktion ist. Mit einer Zusammenstellung der σ -Werte der verschiedenen Substituenten und der ρ -Werte der verschiedenen Reaktionen konnte ein ausserordent-

¹⁾ *L. P. Hammett*, *Am. Soc.* **59**, 96 (1937); *Faraday* **34**, 156 (1938).

lich grosses quantitatives Erfahrungsmaterial geordnet werden, und man kann heute mit Hilfe der bekannten σ - und ρ -Werte auf bisher unbekannte Reaktionsdaten schliessen. Die Gleichung besagt, dass sich die Substituenten, ganz unabhängig von der betrachteten Reaktion, in bezug auf ihre Beeinflussung immer in ein und dieselbe Reihe stellen. Dabei erhält man Geraden, wenn man die logarithmischen Reaktionsdaten zweier beliebiger Reaktionen auf zwei Koordinaten gegeneinander aufträgt. Besonders bekannt ist etwa diese Abhängigkeit vieler Reaktionsgeschwindigkeiten (oder der Ausbeuten an einem bestimmten Reaktionsprodukt¹⁾ von den Dissoziationskonstanten der entsprechend substituierten Benzoesäuren oder Phenole.

Man kann die grundlegende Wichtigkeit der Gleichung (1) für das Reaktionsgeschehen nicht genügend hervorheben, muss aber bedenken, dass die Gesetzmässigkeit vorläufig rein empirischer Natur ist, und dass man sehr wenig über deren Gültigkeitsgrenzen weiss. Die Gleichung ist keineswegs streng erfüllt, und es muss nachdenklich stimmen, dass man für gewisse Substituenten, wie die Nitrogruppe in der p-Stellung, nicht nur einen, sondern zwei weit voneinander abweichende σ -Werte benötigt. So versagt etwa die Linearität zwischen den p_K -Werten p-substituierter Phenole und Benzoesäuren im Falle der Nitrogruppe.

Erst ein theoretisches Verständnis der geschilderten Gesetzmässigkeiten mit Hilfe eines Bildes vom Mechanismus der Beeinflussung durch Substituenten kann uns über die Reichweite der Beziehungen unterrichten.

Wir haben vor wenigen Jahren ein Anwendungsbeispiel für die Gleichung (1) mitgeteilt, nämlich die Aciditätskonstanten substituierter Phenole und Thiophenole²⁾. Wie uns scheint, verdient dieses Beispiel besonderes Interesse, weil ρ für die beiden Reaktivitäten (Acidität von $-\text{OH}$ und $-\text{SH}$) dieselbe Grösse besitzt, so dass wir aus (1) erhalten:

$$\lg (K_s/K)_P = \lg (K_s/K)_T, \quad (2)$$

wobei die Indizes P und T Phenole und Thiophenole bedeuten.

Inzwischen haben wir die Reihe der untersuchten Substituenten erweitert, wobei wir in vielen Fällen die Gleichung (2) wiederum bestätigen konnten. Zugleich haben wir auch Fälle gefunden, für welche die Gleichung (2) nicht gilt, und wir glauben, dass das Versuchsmaterial nur mit einem bestimmten Mechanismus der Substituentenbeeinflussung gedeutet werden kann, der die Hintergründe der Gleichung (1) erklärt. Die Gleichungen (1) und (2) gelten nämlich nur dann, wenn ein Substituent die Reaktionsfähigkeit der Molekel einzig und allein dadurch beeinflusst, dass er das elektrostatische Feld

¹⁾ S. etwa C. Nügeli und Mitarbeiter, Helv. **21**, 1100, 1127 (1938).

²⁾ G. Schwarzenbach und H. Egli, Helv. **17**, 1176, 1183 (1934).

rings um die Molekel verändert, die eigentliche reaktionsfähige Gruppe aber unbeeinflusst lässt. Die meisten Substituenten wirken nur auf diese elektrostatische Weise, wenn sie in Stellung 3 und 4 am Benzolkern sitzen, während die reaktionsfähige Gruppe die Stellung 1 einnimmt. Nur wenige Substituenten beeinflussen die Reaktivität noch anderweitig. Die dadurch bedingten Abweichungen von (1) und (2) fallen aber nur bei der Nitrogruppe besonders ins Gewicht, was die oben erwähnte Sonderstellung dieses Substituenten erklärt.

2. Die möglichen Mechanismen.

Die veränderte Reaktionsfähigkeit, hervorgerufen durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Substituenten, kann die folgenden Gründe haben:

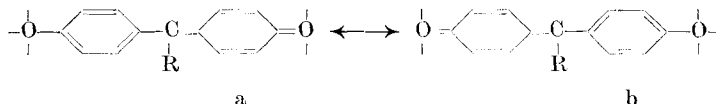
A. Die Veränderung der Umgebung der Molekel, vornehmlich bedingt durch den eingeführten Substituentendipol (Elektrostatischer Effekt).

B. Die Veränderung der reaktionsfähigen Gruppe selbst (Elektronischer Effekt).

Nur bei Anwesenheit dieser letzten Beeinflussung hat sich also die Eigenschaft der reaktionsfähigen Gruppe wirklich geändert. Diese Beeinflussung zerfällt in zwei Teile. Sie kann:

1. eine Änderung der Polarität der reaktionsfähigen Gruppe (induktiver Effekt), oder
2. eine Änderung ihres Doppelbindungscharakters (Mesomerie- oder Resonanzeffekt) bedingen.

Ist die reaktionsfähige Gruppe etwa eine phenolische Hydroxylgruppe, so ändert der induktive Effekt den C—O- und den O—H-Dipol, während der Resonanzeffekt der C—O-Bindung Doppelbindungscharakter verleiht, sodass die Hydroxylgruppe teilweise den Charakter einer Chinoxoniumgruppe >C=OH^+ erhält. Zwischen einer einfachen- und einer Doppelbindung gibt es ja alle möglichen Übergänge. So haben etwa die Sauerstoffe in der tiefroten Form des Benzaurins in alkalischer Lösung genau zur Hälfte Chinon-Charakter, weil die Molekel, die in diesem Falle einfach negativ geladen ist, eine Resonanzmolekel zwischen den Grenzformen *a* und *b* vorstellt¹⁾.



Die folgende kleine Tabelle 1 stellt die verschiedenen Einflüsse nochmals übersichtlich zusammen:

¹⁾ G. Schwarzenbach und Mitarbeiter, Helv. **20**, 490, 498, 627, 654 (1937).

Tabelle 1.

Bezeichnung:	Wirkung auf:
A. Elektrostatistischer Einfluss	die Umgebung der Molekel, die reaktionsfähige Gruppe selbst, die Polarität, den Doppelbindungscharakter.
B. Elektronische Einflüsse	
1. Induzierter Einfluss	
2. Resonanz-Einfluss	

Schon in unserer ersten Arbeit haben wir aus unserm Versuchsmaterial den Schluss gezogen, dass ein Substituent in den Stellungen 3 und 4 auf eine Gruppe in Stellung 1 keinen elektronischen Einfluss (damals mit Ketteneffekt A bezeichnet) ausübe. Diese Schlussfolgerung basiert auf der experimentell festgestellten Gültigkeit der Gleichung (2). Denn zwei so verschiedene Gruppen wie OH und SH müssen auf elektronische Einflüsse verschieden ansprechen. Die konstant bleibende Aciditätsdifferenz zwischen Phenol und Thiophenol zeigt deshalb die Abwesenheit elektronischer Einflüsse. Dass OH und SH verschieden reagieren würden bei einer elektronischen Beeinflussung, zeigt das verschiedene Verhalten von H₂O und H₂S bei der Substitution der Wasserstoffe durch Alkylreste und Arylreste. Während bei Phenolen der Eintritt von Phenylgruppen die Acidität des Wassers enorm gesteigert hat, haben die Thiophenole eine Acidität, welche kaum von derjenigen des Schwefelwasserstoffs abweicht, wogegen die aliphatischen Mercaptane viel schwächer sind als Schwefelwasserstoff, ganz im Gegensatz wiederum zu den aliphatischen Alkoholen, die nur wenig von der Acidität des Wassers differieren. Die identische Beeinflussung des Phenols und Thiophenols durch den Substituenten weist also darauf hin, dass die saure Gruppe der Molekel selbst nicht verändert wurde, sondern nur ihre Umgebung.

In der Tabelle 2 sind alle unsere Messdaten an m- und p-substituierten Phenolen und Thiophenolen zusammengestellt. Die mit *E* bezeichneten Daten stammen aus der Arbeit mit *Egli*, wobei die früher angegebenen Normalaciditätspotentiale in Stärke-exponenten¹⁾ umgerechnet wurden. Alle damals untersuchten Substituenten gehören ein und derselben Klasse an. Sie können mit Hilfe des Resonanzeffektes der Molekel keine Elektronen entziehen. Die früher gemachte Aussage über die Abwesenheit elektronischer Effekte bezieht sich somit, was wir auch schon früher angedeutet haben, auf den induzierten Einfluss.

¹⁾ Der Stärke-exponent: $p_K = -E/0,0582 + \lg \frac{(\text{Säure})}{(\text{Base})}$, {*E* = Potential einer Wasserstoffelektrode im Puffergemisch korrespondierender Säure und Base mit den Aktivitäten (Säure) und (Base)}, ist für wässrige Lösungen identisch mit dem negativen Logarithmus der Dissoziationskonstanten. Das Wort Stärke-exponent wird neuerdings von einem amerikanischen Komitee zur Regelung von Nomenklaturfragen auf dem Gebiete der Gleichgewichtslehre vorgeschlagen. (Private Mitteilung.)

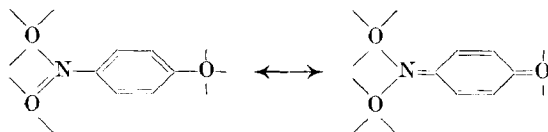
Tabelle 2.

(p_K)_{OH} in I und II: Stärke-Exponent der substituierten Phenole } in Alkohol von 48,9% (I) und 95,0% (II) bei 20–22°.
 (p_K)_{SH} in I und II: Stärke-Exponent der substituierten Thiophenole }

Substituent:	(p_K) _{OH} in I	(p_K) _{OH} in II	(p_K) _{SH} in I	(p_K) _{SH} in II	(p_K) _{OH} - (p_K) _{SH} in I	(p_K) _{OH} - (p_K) _{SH} in II	Mittel	$\frac{(\Delta F)_1 - (\Delta F)_2}{(\Delta F)_1}$
(E) H . . .	11,28	12,80	7,78	9,32	3,50	3,48	3,49	—
(E) p-Cl . . .	10,60	11,92	7,06	8,45	3,54	3,47	3,51	- 0,25
(E) p-Br . . .	10,50	11,82	7,00	8,37	3,50	3,45	3,48	- 0,24
(E) p-J . . .	10,41	11,74	6,99	8,32	3,46	3,43	3,45	- 0,23
(E) p-OCH ₃ . . .	11,52	13,07	8,08	9,76	3,44	3,42	3,43	- 0,29
(E) p-CH ₃ . . .	11,61	13,13	8,07	9,70	3,54	3,43	3,49	(- 0,16)
(E) p-OH . . .	11,78*	13,44*	8,33	10,02	3,45	3,42	3,44	- 0,27
(R) p-N(CH ₃) ₃ +	9,12	9,66	5,60	6,35	3,52	3,51	3,52	- 0,35
(R) p-C(=O)OCH ₃ . . .	9,58	10,92	6,17	7,50	3,41	3,42	3,42	- 0,12
(R) p-COCH ₃ . . .	9,21	10,57	5,93	7,28	3,28	3,29	3,29	- 0,09
(R) p-NO ₂ . . .	7,68	9,76	4,99	6,42	2,69	3,34	3,02	+ 0,05
(E) m-Cl . . .	10,17	11,58	6,85	8,17	3,32	3,41	3,37	- 0,16
(E) m-Br . . .	10,21	11,50	6,90	8,22	3,31	3,28	3,30	- 0,23
(E) m-J . . .	10,20	11,47	6,85	8,08	3,35	3,39	3,37	- 0,28
(E) m-OCH ₃ . . .	10,99	12,63	7,54	9,20	3,45	3,43	3,44	(+ 0,05)
(E) m-CH ₃ . . .	11,43	12,97	7,99	9,56	3,44	3,39	3,42	(- 0,14)
(R) m-C(=O)OCH ₃ . . .	10,50	11,93	6,98	8,40	3,52	3,52	3,52	(+ 0,14)
(R) m-COCH ₃ . . .	10,43	11,81	6,93	8,35	3,50	3,46	3,48	- 0,16

* Die wirklich gemessenen p_K -Werte sind hier um 0,30 kleiner. Diese Zahl wurde zugezählt, um dem statistischen Faktor für eine zweiprotomige Säure Rechnung zu tragen.

Von andern Substituenten war zu erwarten, dass sie elektronisch wirksam sein würden, wenn sie in der p-Stellung sitzen, nämlich mit Hilfe des Resonanzeffektes. So liegen ja das p-Nitrophenol und sein Anion im folgenden Resonanzzustande vor:



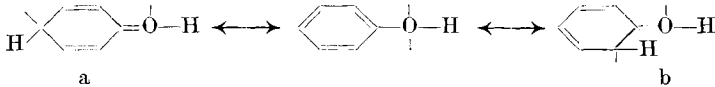
Es war demnach zu erwarten, dass bei solchen Substituenten die Konstanz der Aciditätsunterschiede zwischen Phenol und Thiophenol durchbrochen würde. Diese Erwartungen werden nun in der Tat erfüllt. Bei den Substituenten COO-CH_3 , CO-CH_3 und NO_2 in der p-Stellung finden wir Abweichungen von der konstanten Aciditätsdifferenz von 3,5 p_{H} -Einheiten, welche nicht durch die Messfehler erklärbar sind. Bei der Trimethylammoniumgruppe, bei der ein Resonanzeffekt nicht auftreten kann, da in der substituierten Molekel keine Doppelbindungen verlagert werden können, finden wir die früher beschriebene Gesetzmässigkeit wiederum bestätigt. Es ist dies besonders interessant, da die Trimethylammoniumgruppe, wie die Substituenten mit Doppelbindungen, zu den m-dirigierenden gehört. Die stark aciditätserhöhende Wirkung dieser positiv geladenen Gruppe im (Oxy-phenyl)-trimethyl-ammonium-ion ist demnach rein elektrostatisch bedingt.

Die Wirkung des Resonanzeffektes liegt in der erwarteten Richtung; denn die C=S-Doppelbindung bildet sich viel weniger leicht als die C=O-Doppelbindung, sodass der Resonanzeffekt die Hydroxylgruppe stärker acidifiziert als die Thiolgruppe, wodurch die Aciditätsdifferenz Thiophenol-Phenol eine Verkleinerung erfährt. Die Resonanzwirkung nimmt in der Richtung NO_2 , CO-CH_3 , COO-CH_3 stark ab, was ebenfalls mit der theoretischen Vorhersage übereinstimmt. (Es ist die Abnahme des Anti-auxochromcharakters nach *Wizinger*.)

Die relativ grossen Messfehler, die sich bei den Aciditätsdifferenzen stark auswirken und etwa 0,08 p_{H} -Einheiten betragen, erlauben nur die Aussage, dass der induktive Einfluss von para aus kleiner als 0,1 p_{H} -Einheiten sein muss. Es ist ja unwahrscheinlich, dass er vollkommen abwesend ist. Die Ergebnisse bei den m-Derivaten sind weniger einheitlich. Zur Erklärung der Abweichungen der Differenzen vom Wert 3,49 möchten wir, wie früher schon, einen kleinen induktiven Effekt heranziehen. Es ist aber sehr angenehm, dass gerade die Substituenten Carboxymethyl und Acetyl, im Unterschied zu der p-Stellung, keine Abweichung von 3,49 bedingen. Dies deutet darauf hin, dass unsere Interpretation richtig ist, da ja

der Resonanzeffekt nur von para aus wirken kann, wenn wir von o-Derivaten absehen.

Es ist schon versucht worden, die hohe Acidität von Phenol und Anilinium-Ion gegenüber Wasser und Ammoniumion mit einer Resonanz folgender Art zu erklären¹⁾:



Unsere Messungen machen es sehr unwahrscheinlich, dass eine derartige Resonanz für die Aciditätserhöhung verantwortlich ist. Wäre dies der Fall, so würden auch Substituenten wie Halogen und OH eine Resonanzwirkung ausüben, da sie das direkt mit ihnen verbundene C-Atom als Träger des einsamen Elektronenpaares beeinflussen. Natürlich spielen die Formen *a* und *b* als aktivierte Zustände bei Substitutionsreaktionen eine grosse Rolle; sie können aber am Normalzustand der Molekel nicht so stark beteiligt sein, dass die Acidität dadurch wesentlich verändert wird. Dies wird auch durch die Aciditätskonstanten von Thiophenol selbst und von Phenylphosphonium-ion²⁾ nahegelegt, die eher kleiner sind als diejenigen von H₂S und PH₄⁺.

Der Vergleich der Aciditäten substituierter Phenole und Thiophenole stellt somit eine Methode zur quantitativen Abtrennung der verschiedenen Effekte dar. Insbesondere gelingt es, einen allfällig vorhandenen Resonanzeffekt nachzuweisen. Dies wäre bei der Sulfon-Gruppe von besonderer Bedeutung, da man immer noch nicht mit Sicherheit weiss, ob diese Gruppe wirklich keine Doppelbindung enthält und gar nicht zur Enolisierung befähigt ist³⁾.

3. Einwände gegen eine elektrostatische Deutung.

Eine rein elektrostatische Beeinflussung bedingt ohne weiteres die Gleichung (1). σ misst dann die durch den Substituenten bedingte Veränderung des Feldes rings um die Molekel und ρ misst den Einfluss des veränderten Feldes auf die mit der Molekel reagierende Partikel, etwa auf das Proton bei Aciditätsgleichgewichten. Bei den Reaktionsgeschwindigkeiten ist es notwendig, dass sich die reaktionsfähige Gruppe in einer Seitenkette des Benzolkerns befindet. Eine solche wird selbst vom Substituenten unbeeinflusst bleiben, und darum ändert sich auch die Energie nicht, die wir ihr zuführen müssen, bevor sie in Reaktion treten kann. Einzig derjenige Teil der Aktivie-

¹⁾ L. Pauling und G. H. Wheland, „The nature of the chemical link“. New-York, Ende 1938.

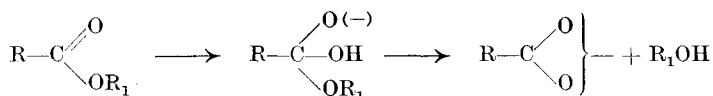
²⁾ W. C. Davies und H. W. Addis, Soc. 1937, 1622.

³⁾ Die Arbeiten von F. Arndt und C. Martius, A. 499, 228 (1932) sind nur ein Hinweis für die Abwesenheit von Doppelbindungen in den Sulfogruppen und im Sulfation.

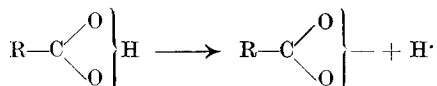
rungsenergie, der zum Herantransport des Reaktionsteilnehmers dient, ist etwas anders geworden durch das veränderte Feld. So wird es verständlich, dass der elektrostatische Effekt die freie Energie von Gleichgewichtsprozessen und die freie Aktivierungsenergie¹⁾ von kinetischen Prozessen parallel verändert, sodass die Gleichung (1) gültig wird. Auf Prozesse, in denen der Benzolkern selbst aktiviert werden muss, wie Kernsubstitutionen, kann dagegen Gleichung (1) keine Anwendung finden²⁾. Dasselbe gilt für die Aussagen, die wir hier über das Ausmass der verschiedenen Effekte gemacht haben.

Schon *Hammett* hat auf die elektrostatische Deutungsmöglichkeit seiner empirischen Gleichung hingewiesen. Die folgenden Punkte scheinen ihm hingegen mit diesem Bilde unvereinbar zu sein.

1. Der Einfluss des Substituenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Benzoesäure-estern durch Hydroxylionen ist grösser als sein Einfluss auf die Acidität der Benzoesäure selbst³⁾. Dies wäre in der Tat unvereinbar mit der elektrostatischen Erklärung, wenn die reagierende Partikel, OH' oder H', in den beiden Fällen an derselben Stelle der reaktionsfähigen Gruppe angreifen würde. Wir finden es sehr natürlich, dass dem nicht so ist. Beim Verseifungsprozess hat das Hydroxylion zum Zentralatom der Carboxylgruppe vorzustossen:



während bei der Aciditätsbetätigung das Proton die Peripherie der Carboxylgruppe verlässt.



Der Einfluss des Substituenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit wird deshalb grösser sein als sein Einfluss auf die Acidität der Benzoesäure und lässt sich eher mit dem Einfluss auf die Acidität des Phenols vergleichen.

2. Wenn die Änderung der freien Energie ΔF der Dissoziation, welche der Substituent hervorgerufen hat, rein elektrostatisch bedingt ist, so muss sie der folgenden Beziehung gehorchen:

$$\Delta F = \text{prop. } (\mu/D) \tag{3}$$

wobei μ den eingeführten Substituentendipol und D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedeuten. Man kann nun, auch

¹⁾ Über den Begriff der freien Aktivierungsenergie siehe bei *V. K. La Mer*. *J. Franklin Inst.* **225**, 709 (1938).

²⁾ Über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen s. etwa *G. H. Wheland* und *L. Pauling*, *Am. Soc.* **57**, 2086 (1935); *C. K. Ingold* und Mitarbeiter, *Soc.* **1938**, 905, 918, 929.

³⁾ *K. Kindler*, *A.* **450**, 1 (1926); **452**, 90 (1927); **464**, 278 (1928).

ohne Kenntnis des Proportionalitätsfaktors, diese Gleichung prüfen, indem man D verändert, nämlich entweder durch Verändern des Lösungsmittels oder durch eine Temperaturänderung. Im ersten Fall erhalten wir die Beziehung:

$$\{(\Delta F)_1 - (\Delta F)_2\} / (\Delta F)_1 = \{1 - (D_1/D_2)\}, \quad (4)$$

wenn $(\Delta F)_1$ und $(\Delta F)_2$ die durch den Substituenten bedingte Änderung der freien Energie im Lösungsmittel mit den Dielektrizitätskonstanten D_1 und D_2 bedeuten. Wir haben schon in unserer ersten Abhandlung diese Beziehung mitgeteilt¹⁾ und gezeigt, dass der Ausdruck links wirklich bei den verschiedenen Substituenten konstant ist. Unsere beiden Lösungsmittel sind Alkohol-Wasser-Gemische mit den Alkoholkonzentrationen 48,9 % ($D_1 = 55,7$) und 95,0 % ($D_2 = 28,6$). Der Ausdruck

$$\{(\Delta F)_1 - (\Delta F)_2\} / (\Delta F)_1 = \{\lg (K_s/K)_1 - \lg (K_s/K)_2\} / \{\lg (K_s/K)_1\}$$

ist in der letzten Spalte der Tabelle 2 wiedergegeben, als Mittelwert aus dem Ergebnis beim Phenol und beim Thiophenol. Bei der Prüfung der Konstanz ist zu bedenken, dass sich Messfehler auf den Wert enorm auswirken, wenn der Substituenteneinfluss klein ist. Deshalb sind die eingeklammerten Grössen in dieser Spalte ungeeignet zur Prüfung der Gleichung (4). Wenn man dies berücksichtigt, so findet man, dass bei den p-Derivaten wiederum nur diejenigen Substituenten aus der Reihe fallen, bei denen wir einen Resonanzeffekt annehmen müssen, und zwar wird der Ausdruck numerisch kleiner (abgesehen vom Vorzeichen), da wir nur einen Teil des Substituenteneinflusses durch eine Änderung des Lösungsmittels verschieben können.

Die Gleichung (4) gilt auch für den Fall einer Temperaturveränderung. $(\Delta F)_1$ und $(\Delta F)_2$ bedeuten dann die durch den Substituenten bedingte Änderung der freien Energie bei den Temperaturen 1 und 2. Wählen wir als Temperaturdifferenz gerade 1° , so kann man (4) folgendermassen umformen:

$$1/(\Delta F) \{d(\Delta F)/dT\} = (\Delta S)/(\Delta F) = 1/D \{dD/dT\} \quad (5)$$

In dieser Gleichung, welche wiederum von *Hammett*²⁾ stammt, bedeuten (ΔS) den Einfluss des Substituenten auf die Entropie des Dissoziationsvorganges und (ΔF) seinen Einfluss auf dessen freie Energie, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und dD/dT ihren Temperaturkoeffizienten.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich die Gültigkeit der beiden Gleichungen (4) und (5) nur auf die Konstanz der Ausdrücke

$$\{(\Delta F)_1 - (\Delta F)_2\} / (\Delta F)_1 \quad \text{und} \quad (\Delta S)/(\Delta F)$$

erstreckt, während diese nicht aus den Dielektrizitätskonstanten berechnet werden können. So berechnet sich die Grösse $(1 - D_1/D_2)$

¹⁾ Helv. **17**, 1193 (1934), Gleichung (17).

²⁾ L. P. Hammett, J. chem. Physics. **4**, 613 (1936).

für den Fall der beiden Lösungsmittel 48,9- und 95-proz. Alkohol zu $-0,94$, während der konstante Wert in Tabelle 2 durchschnittlich $-0,27$ beträgt. Ganz ähnlich steht es mit Gleichung (5).

Diese Tatsache ist der zweite Einwand *Hammert's* gegen eine rein elektrostatische Deutung der Substitutionseinflüsse. Auch hier finden wir, dass er nicht stichhaltig ist. Wegen der Elektrostriktion ist es ganz unerlaubt, für D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels oder für dD/dT ihren Temperaturkoeffizienten einzusetzen. Sowohl D_1/D_2 als auch dD/dT , wie auch D selbst, müssen in der Nähe der Ionen- und Dipolladungen kleiner ausfallen wegen der dielektrischen Entmischung und der dielektrischen Sättigung.

4. Einige weitere Aciditätsexponenten.

Neben den in der Tabelle 2 neu mitgeteilten Dissoziationskonstanten von m- und p-Derivaten des Phenols und Thiophenols, haben wir auch noch diejenigen einiger weiterer o-Derivate und diejenigen der Oxy-benzoesäuren und Mercapto-benzoesäuren bestimmt und teilen sie in Tabelle 3 mit. Auf o-Derivate ist Gleichung (1) nicht anwendbar. Ganz entsprechend haben wir bei ihnen auch die Ungültigkeit von (2) gezeigt¹⁾. Dies beweist die Anwesenheit von spezifischen Einflüssen nicht elektrostatischer Natur, vornehmlich des induktiven Einflusses.

Die Benzoesäuren eignen sich deshalb nicht zur Prüfung der Gleichungen (2) und (4), weil sich die Aciditäten der Mercapto-Gruppe und der Carboxyl-Gruppe bei ihren Thiophenolderivaten nicht auseinanderhalten lassen.

Tabelle 3.

Stärke-Exponenten von o-substituierten Phenolen und Thiophenolen und der Oxy- und Mercapto-benzoesäuren. p_{K_1} gilt für die erste und p_{K_2} für die zweite Ionisationsstufe.

I und II bedeuten die Lösungsmittel 48,9- und 95,0-proz. Alkohol.

Säure	p_{K_1} in I	p_{K_1} in II	p_{K_2} in I	p_{K_2} in II
o-Nitro-phenol	7,93	9,80	—	—
o-Nitro-thiophenol	5,99	7,46	—	—
o-Carboxymethyl-phenol	11,28	13,22	—	—
o-Carboxymethyl-thiophenol	8,46	10,00	—	—
o-Oxy-benzoesäure	4,00	5,72	—	—
o-Mercapto-benzoesäure	5,02	6,18	10,69	13,4
m-Oxy-benzoesäure	5,61	7,60	11,52	13,8
m-Mercapto-benzoesäure	5,42	7,39	8,07	10,25
p-Oxy-benzoesäure	6,13	8,13	11,02	13,6
p-Mercapto-benzoesäure	5,56	7,28	7,85	10,1

¹⁾ *G. Schwarzenbach und H. Egli, l. c.*

Experimenteller Teil.

5. Die verwendeten Substanzen.

Die meisten der von uns benötigten Phenole sind im Handel erhältlich. Die übrigen wurden nach bekannten Angaben der Literatur hergestellt. Die Produkte hatten nach ihrer Reinigung, in der Form, in der sie für die Messungen Verwendung fanden, die folgenden Schmelzpunkte:

o-Nitrophenol 46°, p-Nitrophenol 113°, m-Oxy-acetophenon 96°, p-Oxy-acetophenon 109°, Salicylsäure-methylester 98°, Salicylsäure 159°, m-Oxy-benzoesäure-methylester 72—72,5°, m-Oxy-benzoesäure 200°, p-Oxy-benzoesäure-methylester 129—129,5°, p-Oxy-benzoesäure 214—215°, Trimethyl(-oxyphenyl)-ammonium-jodid 199—201°.

Zur Herstellung der substituierten Thiophenole wurde in den meisten Fällen von den entsprechenden Anilinen ausgegangen. Deren Diazoniumsalze wurden nach der Methode von *Leuckart*¹⁾ mit Xanthogenat umgesetzt und die resultierenden Thiokohlensäure-ester mit Alkali verseift.

So wurden die drei isomeren Mercapto-benzoesäuren gewonnen. Ihre Reinigung geschah durch Destillation ihrer Methylester. Die daraus durch Verseifen unter Luftabschluss erhaltenen Mercapto-benzoesäuren waren nach einmaliger Krystallisation rein.

Thiosalicylsäure-methylester Sdp._{11 mm} = 123°; Thiosalicylsäure Smp. = 165,5°
 m-Mercapto-benzoesäure-methylester Sdp._{11 mm} = 135—136°; m-Mercapto-benzoesäure Smp. = 148°; p-Mercapto-benzoesäure-methylester Sdp._{11 mm} = 139—140°; Smp. 50°; p-Mercapto-benzoesäure Smp. = 219—220°

Von diesen Produkten sind der m-Mercapto-benzoesäure-methylester und der p-Mercapto-benzoesäure-methylester noch nicht beschrieben worden.

	$C_8H_8O_2S$	Ber. C 57,1	H 4,76%
m-Derivat:		Gef. „ 56,9	„ 4,5%
p-Derivat:		Gef. „ 57,2	„ 4,5%

Nach derselben Methode wurden das m-Mercapto-acetophenon und das p-Mercapto-acetophenon gewonnen. Die beiden Produkte sind bisher noch nicht beschrieben worden.

m-Mercapto-acetophenon: Farblose Flüssigkeit

Sdp. _{11 mm} = 137°:	C_8H_8OS	Ber. C 63,07	H 5,3%
		Gef. „ 63,1	„ 5,24%

p-Mercapto-acetophenon: Farblose Flüssigkeit

Sdp. _{11 mm} = 142°:	C_8H_8OS	Ber. C 63,07	H 5,3%
		Gef. „ 63,18	„ 5,2%

o-Nitro-thiophenol wurde nach *Lecher* und *Simon*²⁾ durch Reduktion des Dinitro-diphenyl-disulfides mit Traubenzucker gewonnen. Das

¹⁾ *R. Leuckart*, J. pr. [2], **41**, 179 (1890).

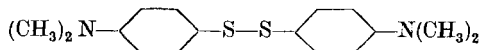
²⁾ *H. Lecher* und *K. Simon*, B. **55**, 2427 (1922).

Disulfid erhält man leicht aus o-Nitro-chlor-benzol und Natrium-disulfid.

o-Nitrothiophenol: Smp. 58,5°.

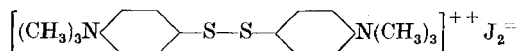
p-Nitrothiophenol wurde durch Umsatz von p-Nitrochlorbenzol mit Kaliumhydrosulfid gewonnen¹⁾ (Smp. 79°).

Für die Gewinnung von Trimethyl-(4-mercapto-phenyl)-ammoniumchlorid wurde von Dimethylanilin ausgegangen und dieses zunächst nach *Merz* und *Weith*²⁾ mit Schwefelchlorür zu Tetramethyl-diamino-diphenyl-disulfid



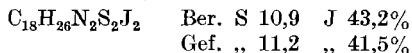
umgesetzt. Nun wurde mit Methyljodid behandelt und das Dijodmethylat mit Bleichlorid in das Dichlormethylat verwandelt und schliesslich elektrolytisch reduziert.

Bis-(4-Dimethylamino-phenyl)-disulfid-dijodmethylat.



18 g Bis-(4-dimethylamino-phenyl)-disulfid wurden in 200 cm³ Benzol gelöst, mit 25 g Methyljodid versetzt und in einer Druckflasche 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der gebildete Niederschlag wog in trockenem Zustand 14 g. Aus der Mutterlauge konnten durch nochmaliges Zugeben von Methyljodid und nochmaliges 10-stündiges Erwärmen weitere 8 g des Salzes gewonnen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol wurden 11 g eines reinen Produktes erhalten, dessen Schwefel- und Jodgehalt mit dem berechneten Wert übereinstimmten.

Schwach gelbliche Krystalle ohne bestimmten Schmelzpunkt:



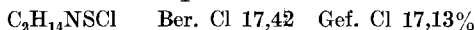
Trimethyl-4-mercapto-phenyl-ammonium-chlorid.

Zur Überführung in das Dichlorid wurden 10 g des oben beschriebenen Jodides mit 5 g Blei(II)-chlorid in 100 cm³ Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Kühlen in Eiswasser das Bleijodid und Bleichlorid abfiltriert. Nun wurde mit Salzsäure versetzt (Gesamtvolumen der Flüssigkeit ca. 75 cm³, HCl-Konzentration: ca. normal) und elektrolytisch reduziert. (Diaphragma: Tonzelle; Kathode: Platinnetz mit ca. 20 cm² Oberfläche; Anodenflüssigkeit n. HCl; Anode: Platinschale; Stromstärke 1 Amp.; Elektrolysendauer 1 Stunde.) Nach der Elektrolyse wurde die Kathodenflüssigkeit im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit wenig Alkohol extrahiert und das Ammoniumsalz mit

¹⁾ *L. Gattermann*, A. **393**, 230 (1912).

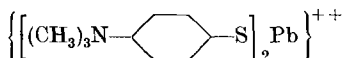
²⁾ *V. Merz* und *W. Weith*, B. **19**, 1570 (1886).

Äther gefällt. Mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol unter grossen Verlusten lieferten 2 g Reinprodukt. Weisse, hygroskopische Krystalle vom Smp. 151—152°.



204,2 mg der Substanz verbrauchten 1 Millimol NaOH bei der Titration unter Zusatz von Phenolphthalein. Mol.-Gew. Ber. 203,5.

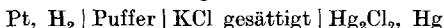
Die wässerigen Lösungen des Trimethyl-(4-mercapto-phenyl)-ammoniumsalzes werden bei Zusatz von Bleisalzlösungen tiefgelb, ohne dass ein Niederschlag ausfällt. Offenbar bildet sich das folgende Kation:



welches vielleicht einiges Interesse bietet für eine kolorimetrische Bestimmung des Bleis.

6. Die Potentialmessungen und die Berechnung der Aciditätsexponenten.

Die Acidität von alkoholischen Puffern, bestehend aus einem annähernd äquimolekularen Gemisch von Phenol (Thiophenol) und Phenolat (Thiophenolat), wurde mit Hilfe der Wasserstoffelektrode in der folgenden Kettenanordnung bestimmt:



Der Alkohol, welcher zur Bereitung der Pufferlösungen Verwendung fand, wurde aus käuflichem, angeblich 99,8-proz. Alkohol hergestellt. Zur Befreiung von Aldehyd wurde er zunächst über wenig Silbernitrat abdestilliert, nochmals getrocknet durch Kochen über Calciumspänen unter Rückfluss und schliesslich einer Vakuumdestillation unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure in einer völlig geschlossenen Apparatur bei ca. 30° unterworfen. Durch Verdünnen wurde aus diesem Material der 95-proz. Alkohol hergestellt. Durch Zusammengehen gleicher Teile dieses 95-proz. Alkohols und Wasser, beide von 20° Temperatur, wurde der Alkohol von 48,9% erhalten.

Die flüssigen Phenole und Thiophenole wurden in dünnwandigen kleinen Glaskügelchen abgewogen. Diese wurden dann im Lösungsmittel, in einem mit dickwandigem Spitzboden versehenen Messkölbchen, geöffnet. Die festen Substanzen, bei denen Oxydation an der Luft weniger zu befürchten war, wurden direkt vor der Messung eingewogen.

Zur Herstellung der carbonatfreien Natronlauge diente eine Öllauge von etwa 50% Gehalt. Diese wurde gleichzeitig in eine Reihe kleiner tariierter, innen paraffinierter Glaskügelchen eingepresst, und diese zugeschmolzen und gewogen. Der Gehalt der Öllauge wurde nun durch Öffnen einiger Kugeln in kohlendioxidfreiem Wasser und Titration mit Salzsäure bestimmt. Der Rest der Kugeln fand für die Herstellung der alkoholischen Lösungen Verwendung.

Die Phenollösung (Thiophenollösung) wurde mit derjenigen von Natronlauge im richtigen Verhältnis gemischt, sodass Puffer entstanden, in welchen die Phenol (Thiophenol)-Konzentration und diejenige an Phenolat (Thiophenolat) etwa 0,005 Grammole pro Liter betrug.

Die Aciditätsmessung geschah in kleinen, nur etwa 1 cm³ fassenden Kugeln, welche einen mit Platinschwarz überzogenen Platindraht enthielten und deren Hohlraum durch eine 15 cm lange Kapillare von 0,05 cm lichter Weite mit der Aussenwelt in Verbindung stand. Die Kugeln wurden mit Wasserstoff von einem Druck von etwa 200 mm Quecksilber gefüllt, und dann die Pufferlösung eingepresst. Nach halbstündigem Schütteln auf einer kleinen Schüttelmaschine wurde schliesslich die Kapillare in ein Bad mit gesättigter Kaliumchloridlösung getaucht, welches selbst mit der gesättigten Kalomelektrode in Verbindung stand¹). Nach Temperatúrausgleich im Luftthermostaten konnte die Potentialmessung vorgenommen werden. Es wurden immer gleichzeitig vier Elektrodenkugeln mit derselben Puffermischung gefüllt. Alle Resultate wurden verworfen, in denen die vier Bestimmungen nicht innerhalb von 0,001 Volt miteinander übereinstimmten.

In Tabelle 4 bedeutet E das Potential der Wasserstoffelektrode gegenüber der gesättigten Kalomelektrode als Mittel der vier Einzelmessungen, und zwar in 48,94-proz. (E in I) und in 95-proz. Alkohol (E in II). a und b bedeuten die analytische Konzentration des Phenols (Thiophenols) und der Natronlauge des Puffers.

Die Berechnung des Stärke-Exponenten der Säure erfolgte aus den Versuchsergebnissen nach Gleichung (6):

$$p_K = + \frac{E - E_0 + \Delta E}{0,0582} + \lg \frac{(a - b + [\text{OH}']) \cdot j_{\text{HX}}}{(b - [\text{OH}']) \cdot j_{\text{X}}} \quad (6)$$

E_0 bedeutet das Potential der gesättigten Kalomelektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (+ 0,2490 Volt) und ΔE misst den Einfluss der Differenz des Wasserstoffdruckes in der Elektrodenkugel gegenüber 1 Atmosphäre ($\Delta E = 1,5$ Millivolt). Im Falle der Thiophenole ist die Hydroxylkonzentration $[\text{OH}']$ zu vernachlässigen. Bei den Phenolen wurde sie zu:

$$\lg [\text{OH}'] \cdot q \sqrt{2b} = \frac{E - E_0 + \Delta E - E_L}{0,0582} \quad (7)$$

berechnet, wobei E_L das Potential einer Wasserstoffelektrode in einer Lösung von Alkali, deren Hydroxylionenaktivität l ist, bedeutet. E_L nimmt für die beiden Lösungsmittel I und II die folgenden Werte an:

$$\begin{aligned} E_L \text{ in I} &= 0,8759 \text{ Volt} \\ E_L \text{ in II} &= 0,9566 \text{ Volt} \end{aligned}$$

¹) Diese Methode wurde mit *A. Epprecht* und *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **19**, 1292 (1936) beschrieben.

Diese wurden aus Wasserstoffpotentialen in Lösungen von reinem Alkali, in einer Konzentration, wie sie für die Puffer Verwendung fand, und unter gleichartiger Berechnung des Aktivitätskoeffizienten für einfach geladene Ionen nach dem *Debye-Hückel*'schen Grenzgesetz, wobei q die Werte 0,605 und 1,690 für die Lösungsmittel I und II annimmt, berechnet. Auch die Koeffizienten f_{HX} oder f_X in Gleichung (6) wurden so berechnet. Für ungeladene Säuren ist es f_X und für die Kationsäuren, wie Trimethyl(-oxyphenyl)-ammonium-Ion und Trimethyl(-mercaptophenyl)-ammonium-Ion ist es f_{HX} , welches so berechnet wurde. Der Koeffizient für die ungeladene Partikel wurde immer gleich 1 gesetzt.

Tabelle 4.
Wasserstoffpotentiale bei 20—22°.

a = Konzentration der Substanz, und b = Konzentration der NaOH im Puffergemisch.

Substanz	Lösungsmittel I			Lösungsmittel II			
	$a \times 10^4$	$b \times 10^4$	E	$a \times 10^4$	$b \times 10^4$	E	
Trimethyl(4-oxyphenyl)-ammonium	150,1	86,6	0,7914	145,7	86,6	0,8474	
Trimethyl-(4-mercaptophenyl)-ammonium	70,9	48,1	0,5963	134,6	86,6	0,6481	
p-Carboxymethyl-phenol	187,5	88,6	0,7970	185,9	88,6	0,8710	
p-Carboxymethyl-thiophenol	184,3	88,6	0,6012	203,6	88,6	0,6638	
p-Acetyl-phenol	180,6	92,5	0,7793	197,0	92,5	0,8474	
p-Acetyl-thiophenol	118,5	92,5	0,6201	245,0	92,5	0,6456	
m-Carboxymethyl-phenol	187,2	88,6	0,8525	210,6	88,6	0,9229	
m-Carboxymethyl-thiophenol	207,7	88,6	0,6411	216,5	88,6	0,7142	
m-Acetyl-phenol	348,6	92,5	0,8260	294,7	92,5	0,9042	
m-Acetyl-thiophenol	247,2	92,5	0,6327	283,7	92,5	0,7012	
o-Carboxymethyl-phenol	199,6	88,6	0,8945	223,0	88,6	0,9936	
o-Carboxymethyl-thiophenol	182,7	88,6	0,7338	226,0	88,6	0,8060	
o-Oxy-benzoesäure	179,4	89,7	0,4753	184,7	89,7	0,5651	
m-Oxy-benzoesäure {	für p_{K_1}	180,4	90,0	0,5687	183,0	90,0	0,6753
	für p_{K_2}	62,8	89,9	0,8944	62,8	89,9	0,9957
p-Oxy-benzoesäure {	für p_{K_1}	177,7	89,0	0,5998	182,6	89,0	0,7068
	für p_{K_2}	58,6	88,2	0,8761	60,6	90,0	0,9744
o-Mercapto-benzoesäure {	für p_{K_1}	175,5	89,7	0,5362	160,4	89,7	0,6000
	für p_{K_2}	59,4	89,7	0,8551	60,6	89,7	0,9807
m-Mercapto-benzoesäure {	für p_{K_1}	169,9	90,0	0,5612	170,6	89,7	0,6668
	für p_{K_2}	59,4	90,0	0,7021	65,2	90,0	0,7894
p-Mercapto-benzoesäure {	für p_{K_1}	174,8	89,0	0,5666	177,7	89,0	0,6585
	für p_{K_2}	59,2	89,0	0,6881	57,0	89,0	0,7970

Bei den zweiprotonigen Säuren, den Oxy-benzoesäuren und den Mercapto-benzoesäuren, benötigen wir auch die Aktivitätskoeffizienten zweifach geladener Ionen. Diese wurden ebenfalls nach dem *Debye-Hückel*'schen Grenzgesetz berechnet.

Die Vernachlässigung des Flüssigkeitspotentials, und die vereinfachte Berechnung der Ionenaktivitätskoeffizienten, bedingen natürlich ganz wesentliche Fehler, welche aber bei der Bildung der Aciditätsdifferenz $(p_K)_T - (p_K)_P$ wieder weitgehend herausfallen.

7. Die Extinktionsmessungen.

Wegen der Reduktionswirkung der Wasserstoffelektrode ist die unter (6) angegebene Methode bei den Nitrophenolen und Nitrothiophenolen nicht anwendbar. Bei diesen Körpern fand deshalb die kolorimetrische Methode Anwendung. Es wurden Pufferlösungen in den Lösungsmitteln I und II hergestellt und in diesen das Wasserstoffpotential ermittelt. Nun wurde der Nitrokörper zugegeben und der Extinktionsmodul bei einer Längswelle von 470 m μ (Zeissfilter S 47) im Leifo-Kolorimeter bestimmt und mit demjenigen einer alkalischen Lösung verglichen, in welcher der Nitrokörper sicher vollkommen in der ionisierten Form vorlag. Als Puffer dienten für die beiden Nitrothiophenole Essigsäure-Acetatgemische und für die beiden Nitrophenole Dichlorphenol-Dichlorphenolatgemische. Die Tabellen 5—8 enthalten alle Einzelheiten. E bedeutet dabei das Wasserstoffpotential des Puffers, aus welchem nach der Gleichung (8) die p_K -Werte gewonnen wurden:

$$p_K = \frac{E + \Delta E - E_0}{0,0582} + \lg \frac{(\text{Nitrophenol})}{(\text{Nitrophenolat})} \quad (8)$$

Die Aktivitätskoeffizienten fanden diesmal keine Berücksichtigung. Bei den Thiophenolen leidet die Genauigkeit etwas unter der raschen Oxydation von Thiophenolat zu Dinitro-diphenyl-disulfid an der Luft.

Tabelle 5.
p-Nitrothiophenol.

Messungen in I			Messungen in II		
E	$\lg \frac{\text{Thiophenol}}{\text{Thiophenolat}}$	p_K	E	$\lg \frac{\text{Thiophenol}}{\text{Thiophenolat}}$	p_K
0,5788	- 0,84	4,85	0,6740	- 0,67	6,66
0,5616	- 0,32	4,93	0,6563	- 0,61	6,41
0,5407	+ 0,13	5,15	0,6380	- 0,30	6,41
0,5167	+ 0,39	5,01	0,6137	+ 0,14	6,43

Tabelle 6.
o-Nitrothiophenol.

Messungen in I			Messungen in II		
E	$\lg \frac{\text{Thiophenol}}{\text{Thiophenolat}}$	p_K	E	$\lg \frac{\text{Thiophenol}}{\text{Thiophenolat}}$	p_K
0,6194	- 0,40	5,99	0,6969	- 0,22	7,50
0,6002	- 0,08	5,97	0,7095	- 0,49	7,45
0,5788	+ 0,33	6,02	0,7282	- 0,82	7,44

Tabelle 7.
p-Nitrophenol.

Messungen in I			Messungen in II		
<i>E</i>	$\lg \frac{\text{Phenol}}{\text{Phenolat}}$	<i>P_K</i>	<i>E</i>	$\lg \frac{\text{Phenol}}{\text{Phenolat}}$	<i>P_K</i>
0,7545	-1,04	7,68	0,8471	-0,54	9,77
0,7361	-0,72	7,68	0,8195	-0,09	9,75
0,7227	-0,51	7,66	0,8128	+0,04	9,76
0,7165	-0,39	7,68	0,8073	+0,14	9,77

Tabelle 8.
o-Nitrophenol.

Messungen in I			Messungen in II		
<i>E</i>	$\lg \frac{\text{Phenol}}{\text{Phenolat}}$	<i>P_K</i>	<i>E</i>	$\lg \frac{\text{Phenol}}{\text{Phenolat}}$	<i>P_K</i>
0,7545	-0,83	7,89	0,8471	-0,73	9,61
0,7361	-0,47	7,94	0,8195	-0,03	9,81
0,7227	-0,24	7,93	0,8128	+0,08	9,80
0,7165	-0,13	7,94	0,8073	+0,17	9,79

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

47. Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose III¹⁾
von Fritz Müller.
(13. II. 39.)

Im Anschluss an die beiden ersten Mitteilungen habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Existenz der Oxydationsprodukte mit Carbonylgruppen in oxydierter Cellulose noch weiter zu belegen. Ich ging dabei von der Voraussetzung aus, dass, wenn es gelingen würde, die Carbonylgruppen mit den für sie spezifischen Reagenzien, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid und Cyanwasserstoff umzusetzen, die Arylhydrazonbildung zum mindesten stark gehemmt, wenn nicht ganz verunmöglicht würde. Diese Arbeitshypothese liess sich bestätigen. In keinem Falle konnte eine vollständige Unterdrückung der Arylhydrazonbildung erreicht werden; bei Viscosekunstseide liess sich dies fast völlig erreichen. Hingegen war bei der oxydierten Baumwollcellulose ein gleich starkes Durchreagieren nicht

¹⁾ 2. Mitteilung Helv. **22**, 217 (1939).