

also zur Bildung des Enolat-ions V. Wenn der Wert von a zwischen 1 und 2 liegt, so gelangen wir demnach zu einem Puffer mit der Säure (III+IV) und der Base V. Der p_K -Wert der folgenden Tabelle bedeutet also den negativen Logarithmus von K :

$$K = \frac{(H^+)(\text{Enolat V})}{(\text{Enol III}) + (\text{Keto IV})}$$

also die gesuchte Aciditätskonstante des 4-Methyl-hepten-(3)-dion-(2,6).

Die drei gefundenen p_K -Werte stimmen nicht sehr gut überein, was aber wahrscheinlich davon herrührt, dass die Aciditätskonstante sehr klein und der p_H -Wert der Puffer in den Versuchen 4, 5 und 6 sehr hoch ist. Bei so hohen p_H -Werten gibt es an der Glaselektrode asymmetrische Potentiale, und ganz allgemein leidet die Genauigkeit der Berechnung der p_K -Werte.

Dass das Diketon, welches sich vom Glutacon-dialdehyd durch Ersatz dreier Wasserstoffe durch Methylgruppen ableitet, eine etwa 100 000 mal schwächere Säure ist als der Aldehyd, scheint auf den ersten Blick erstaunlich. Eine Erklärung hierfür findet sich in der nächstfolgenden Abhandlung.

Der Eine von uns (*G. S.*) möchte auch an dieser Stelle für Mittel aus dem *Aluminiumfonds Neuhausen*, welche diese Arbeit ermöglicht haben, bestens danken.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

134. Aciditätsmessungen an mesomeren Säuren und Basen.

Einige Aussagen über die Resonanzenergie

von G. Schwarzenbach und K. Lutz.

(2. IX. 40.)

1. Substitutionseinflüsse.

Man kann ein Verständnis der Acidität (Basizität) der verschiedensten Säuren (Basen) dadurch anstreben, dass man diese als Substitutionsprodukte der einfachen Hydride, vornehmlich NH_4 , NH_3 , OH_3 , OH_2 und SH_2 , auffasst und eine Analyse des Substituenteneinflusses versucht. Man hat dann zwischen drei prinzipiell voneinander verschiedenen Wirkungen des Substituenten zu unterscheiden. Die Änderung, welche durch den Substituenten an der Säure-(Base)-Molekel hervorgerufen wird, kann nämlich betreffen:

A. Die Umgebung der sauren (basischen) Partikel, durch Änderung des elektrostatischen Feldes rings um dieselbe. (Elektrostatischer Einfluss).

B. Die saure (basische) Gruppe selbst, nämlich durch:

1. Eine Änderung der Polarität der Bindungen innerhalb der sauren (basischen) Gruppe. (Induzierter Einfluss.)
2. Eine Änderung des Doppelbindungscharakters der Verknüpfung: Substituent—saure (basische) Gruppe. (Mesomerer oder Resonanz-Einfluss.)

Den mesomeren (B_2) und den induzierten (B_1) Einfluss haben wir elektronische Einflüsse genannt, weil diese im Gegensatz zum elektrostatischen Einfluss (A) die saure Gruppe selbst und nicht nur ihre äussere Umgebung verändern¹⁾. In einer Reihe von Untersuchungen ist gezeigt worden, wie man die Anwesenheit elektronischer Einflüsse nachweisen und vom Gesamteinfluss abtrennen kann. In den Artikeln über „Molekulare Resonanzsysteme“ befassten wir uns dann mit Indikatorsäuren (-basen), bei welchen vor allem der mesomere Einfluss (B_2) zur Geltung kommt²⁾.

Auch die vorliegende Arbeit handelt von Substanzen, bei welchen die Acidität hauptsächlich durch mesomere Einflüsse geregelt wird. Die wichtigsten Säuren, wie etwa die Carbonsäuren, gehören zu diesen. Sie sind stets dadurch gekennzeichnet, dass die saure (basische) Gruppe nicht nur durch eine einfache (1 Elektronenpaar), sondern zu einem gewissen Grade auch durch eine doppelte (2 Elektronenpaare) Bindung an den Molekelrest, den Substituenten, geknüpft ist. Es rührt dies davon her, dass der Molekelrest noch eine zweite saure (basische) Gruppe ähnlicher Art aufweist. Es sitzen dann zwei identische oder ähnliche Gruppen X und Y an der Molekel, und zwar die eine mit einer einfachen und die andere mit einer Doppelbindung.

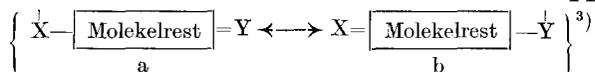


Fig. 1: Mesomere Partikel mit den Grenzformeln a und b und den auxochromen Gruppen X und Y.

Wir wollen diese Gruppe Auxochrome nennen, und zwar die einfach gebundene die basische und die doppelt gebundene die saure auxochrome Gruppe. Die einfach gebundene Gruppe (X in a oder Y in b) besitzt nämlich mindestens ein einsames Elektronenpaar wie eine Base (in den folgenden Formeln durch den nicht verbindenden Strich eingezeichnet) und die doppelt gebundene Gruppe (Y in a und X in b) kann eines der Elektronenpaare lösen wie eine Säure, wenn sie ein Proton abstösst. Diese Prozesse finden gemeinsam beim Bindungswechsel (a→b) statt, bei welchem die ursprünglich basische auxochrome Gruppe zur sauren und die ursprünglich saure auxochrome Gruppe zur basischen wird. (An Stelle des Ausdruckes

¹⁾ Schwarzenbach und Rudin, Helv. **22**, 360 (1939).

²⁾ Schwarzenbach und Mitarbeiter, Helv. **20**, 490, 498, 627, 654, 1253, 1591 (1937); **21**, 1936 (1938).

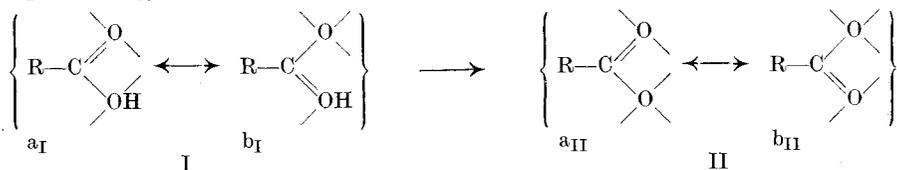
³⁾ Jeder Strich bedeutet ein Elektronenpaar.

basische und saure auxochrome Gruppen findet man auch die Ausdrücke positive und negative sowie Auxochrome und Antiauxochrome.) Der Bindungswechsel ($a \rightarrow b$), der nur auf einer Verschiebung der Doppelbindungen beruht, wird deshalb möglich, weil die beiden auxochromen Gruppen durch eine ununterbrochene Kette von konjugierten Doppelbindungen, die sich durch die Molekel hindurch zieht, voneinander getrennt sind. a und b sind die Grenzformeln der mesomeren Partikel, also des stabilen intramolekularen Gleichgewichts- oder Resonanzzustandes, welcher der Wirklichkeit entspricht. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronen in der Kette mit den konjugierten Doppelbindungen mehr oder weniger diffus verteilt sind, so dass es keine typischen Einfachbindungen und keine typischen Doppelbindungen mehr gibt.

2. Resonanzenergie und Acidität.

Der mesomere Zustand weist eine besondere Stabilität gegenüber den Grenzzuständen a und b auf. Wenn man die Grenzzustände a und b festhalten könnte, so würden bei der Überführung in den mesomeren Zwischenzustand erhebliche Energiebeträge frei, die hier Resonanzenergien heissen sollen. Bei sehr vielen Substanzen spielen derartige Resonanzenergien eine entscheidende Rolle, so dass es sehr wichtig ist, über ihre Grösse etwas zu erfahren.

Bei den Substanzen, die wir hier betrachten wollen, hängen die freien Energien der Dissoziation von Säuren und Basen von derartigen Resonanzenergien ab, so dass man Resonanzenergien aus den Aciditätskonstanten berechnen kann. Dies sei am Beispiel einer Carbonsäure erläutert. Sowohl die Carbonsäure I, als auch das Carboxylat-ion II sind mesomere Partikel mit den Grenzformeln a_I , b_I und a_{II} , b_{II} .



Nun sind die Resonanzenergien von I und II voneinander verschieden. Beim Carboxylat-ion II sind die beiden Grenzformen miteinander identisch ($a_{II} = b_{II}$). Eine solche Partikel nennen wir ein symmetrisches Resonanzsystem. Symmetrische Systeme besitzen stets besonders grosse Resonanzenergien. Sie betrage beim Carboxylat-ion R_{II} . Bei der Carbonsäure I ist das anders. Von den beiden Grenzformen a_I und b_I ist die erstere die weitaus stabilere und energieärmere, so dass sie grösseren Anteil am mesomeren Zwischenzustand hat als b_I . Die mesomere Carbonsäuremolekel ist deshalb nur um eine kleine Resonanzenergie R_I stabiler als die

Grenzform a_I . Wenn wir nun I in II überführen, so muss deshalb die Differenz $R_{II} - R_I$ frei werden, eine positive Grösse, weil $R_{II} > R_I$. Diese Differenz von Resonanzenergien $R_{II} - R_I$ muss zu der freien Energie der Reaktion $a_I \rightarrow a_{II}$ hinzu gezählt werden, um die freie Energie der Reaktion $I \rightarrow II$ zu erhalten. Betrachten wir die Carbonsäure als ein Substitutionsprodukt des Wassers, so wird nun klar, dass der Substituent $\begin{matrix} O \\ | \\ R-C- \end{matrix}$ deshalb so stark acidifizierend wirkt, weil bei der Dissoziation der substituierten Molekel Resonanzenergien frei werden im Gegensatz zu der Dissoziation der unsubstituierten Molekel. So ist der mesomere Einfluss stets eine Differenz von Resonanzenergien¹⁾. Zum Verständnis der Acidität und Basizität ist also die Kenntnis von Resonanzenergien von ausschlaggebender Bedeutung.

Die Resonanzenergien können nicht rein rechnerisch mit Hilfe der quantenmechanischen Methoden gewonnen werden. Den bisher bekannt gewordenen Werten liegen fast ausschliesslich Verbrennungswärmen zugrunde²⁾. Aber auch die Herleitung der Resonanzenergien aus den Verbrennungswärmen kann nicht ohne Annahmen durchgeführt werden, die schwer oder nicht beweisbar sind. Eine solche Annahme ist etwa diejenige der Konstanz der einzelnen Bindungsenergien, die es erlaubt, die Energie einer Molekel mit einer bestimmten Formel theoretisch zu berechnen. Beim Vergleich mit der wirklich vorhandenen Energie aus der Verbrennungswärme erhält man eine Differenz, welche als Resonanzenergie angesprochen wird. Es ist sicher, dass die bisher bekannt gewordenen Resonanzenergien nur ganz rohe vorläufige Werte darstellen. In vielen Fällen werden sie nicht einmal grössenordnungsmässig richtig sein. Alles, was deshalb theoretisch über die Acidität (Basizität) von mesomeren Säuren (Basen) abgeleitet worden ist, hat sehr wenig bindenden Charakter. Es schien uns deshalb notwendig, uns durch neues experimentelles Material über den Einfluss der Resonanzenergien zu unterrichten.

3. Das neue Tatsachenmaterial.

Wir haben nun Aciditätsmessungen an möglichst einfachen mesomeren Partikeln ausgeführt, bei welchen der in Fig. 1 eingezeichnete Molekelrest eine einfache Kette mit konjugierten Doppelbindungen darstellt, und die beiden auxochromen Gruppen X und Y identisch sind. Zur Besprechung des Versuchsmaterials wollen wir die untersuchten Substanzen in verschiedene Gruppen einteilen, vorerst in die folgenden zwei Hauptgruppen, nämlich die Carbonsäure-Reihe: $HO-CR(=CR-CR)_n=O$ und die Amidinreihe: $NHR_1-CR(=CR-CR)_n=NR_1$.

¹⁾ Schwarzenbach und Rudin, Helv. **22**, 360 (1939).

²⁾ Pauling L., „The nature of the chemical bond“. New York 1939.

Tabelle I.
Carbonsäure-Reihe.
p_K-Werte gelten für 25°.

Nr.	Säure (unsymmetrisch)	Base (symmetrisch)	p _{KE}	p _K
a) offenkettig.				
1.	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Essigsäure</p>	$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]'$	4,756	—
2.	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Enolform des Acetylacetons</p>	$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]'$	8,24	8,94
3.	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ <p>Enolform des Glutacon-dialdehydes</p>	$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]'$	5,75	?
4.	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Enolform des 4-Methyl-hepten-(3)-dions-(2,6)</p>	$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]'$	(9,2)	11,18
b) cyclisch.				
5.	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ <p>Dihydro-resorcin</p>	$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right]'$	5,255	?
6.	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Dimedon</p>	$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]'$	5,253	?

Tabelle II.

Amidinreihe aliphatisch substituiert (Et = C₂H₅).
p_K-Werte gelten für 25°.

Nr.	Säure (symmetrisch)	Base (unsymmetrisch)	p _K
	a) offenkettig.		
7.	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^*$	$\rightarrow \begin{array}{c} \text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Amidin} \end{array}$	12,41
8.	$\left[\begin{array}{c} \text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Et}^1 \qquad \qquad \qquad \text{Et} \end{array} \right]^*$	$\rightarrow \begin{array}{c} \text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Et} \qquad \qquad \qquad \text{Et} \\ \text{Glutacon-diäthylimid} \\ \text{(enolisiert)} \end{array}$	11,90
	b) cyclisch.		
9.	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Et} \qquad \qquad \qquad \text{Et} \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]^*$	$\rightarrow \begin{array}{c} \text{N}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Et} \qquad \qquad \qquad \text{Et} \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{Dimedon-di-äthylimid} \end{array}$	12,13
10.	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \end{array} \right]^*$	$\rightarrow \begin{array}{c} \text{N}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \text{2,7-Dimethyl-diaza-(3,6)-} \\ \text{cyclo-heptadien(1,6)} \end{array}$	13,4

Man erkennt, dass die Grundsubstanz mit n = 0 in der Carbonsäurereihe eine gewöhnliche Carbonsäure und in der Amidinreihe das gewöhnliche Amidin, etwa Acetamidin $\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}=\text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ vorstellt. In der Amidinreihe ist eine weitere Unterteilung notwendig nach dem an der Amino- bzw. Imidogruppe sitzenden Substituenten. Die Tabelle II enthält die aliphatisch substituierten und die Tabelle III die aromatisch substituierten Verbindungen.

Weiter haben wir sowohl bei der Carbonsäurereihe sowie auch bei der Amidinreihe cyclische Produkte untersucht, welche ebenfalls nur eine einfache Kette mit konjugierten Doppelbindungen zwischen den Auxochromen besitzen, bei denen aber die Auxochrome tra-

¹⁾ Et = C₂H₅.

Tabelle III.
Amidinreihe aromatisch substituiert.
p_K-Werte gelten für 25°.

Nr.	Säure (symmetrisch)	Base (unsymmetrisch)	p _K
a) offenkettig.			
11.			8,298
Diphenyl-acetamidin			
12.			7,2
Acetylaceton-dianil			
13.			8,52
Glutacon-dianil			
b) cyclisch.			
14.			5,532
Benzimidazol			
15.			6,190
Methyl-benzimidazol			
16.			9,89
Dimedondianil			
17.			8,99
2,7-Dimethyl-4,5-benzodiazadiazole 2,7-Dimethyl-4,5-benzodiazadiazole			
2,7-Dimethyl-4,5-benzodiazadiazole 2,7-Dimethyl-4,5-benzodiazadiazole			

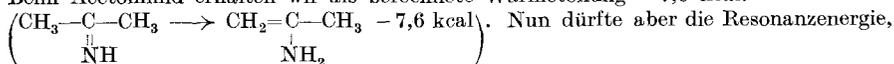
4. Diskussion der p_K -Werte.

a) Resonanzeinfluss und andere Einflüsse.

Für die Grösse der Aciditätskonstanten der in den Tabellen I, II und III aufgeführten Substanzen spielt der Resonanzeinfluss die ausschlaggebende Rolle. Der Resonanzeinfluss äussert sich stets derart, dass sich das Gleichgewicht zugunsten der symmetrischen am Gleichgewicht teilnehmenden Partikel verschiebt, weil den symmetrischen Partikeln stets eine grössere Resonanzenergie zukommt. Bei den Substanzen der Carbonsäure-Reihe (wir betrachten nur p_{KE}) erhöht also der Resonanzeinfluss die Acidität, d. h. er macht den p_K -Wert kleiner, weil er das Aciditätsgleichgewicht zugunsten der Base, einer symmetrisch gebauten Partikel, verschiebt. In der Amidinreihe ist es gerade umgekehrt, indem der Resonanzeinfluss das Gleichgewicht hier zugunsten der Säure verschiebt, d. h. die p_K -Werte erhöht, weil die Säure ein symmetrisch gebautes Kation darstellt.

Um die Grösse des Resonanzeinflusses abschätzen zu können, bedarf es noch der Betrachtung der andern Substitutionseinflüsse. In den Säuren der Tabelle I sitzt die saure enolische Hydroxylgruppe einer Doppelbindung benachbart. Eine solche Hydroxylgruppe ist wegen vorhandenen Induktionseinflüssen sicher wesentlich stärker sauer als eine alkoholische Hydroxylgruppe. Der dadurch hervorbrachte Aciditätszuwachs beträgt schätzungsweise 6 p_H -Einheiten; wenn dieser Induktionseinfluss der einzig wirkende wäre, so sollten sämtliche Substanzen der Carbonsäurereihe etwa die Acidität des Phenols, d. h. einen p_K -Wert von 10 oder 11 besitzen. Es ist zu erwarten, dass der Induktionseinfluss bei allen Substanzen der Carbonsäurereihe etwa gleich gross ist, denn die Induktionseinflüsse klingen rasch ab und sind bei Benzolderivaten, wenn sie von der meta-Stellung aus wirken, schon kaum mehr bemerkbar¹⁾. Der Induktionseinfluss wird also zum überwiegenden Teil von der enolischen Hydroxylgruppe benachbarten Doppelbindung ausgeübt, und entferntere Teile der Enolmolekel spielen nur noch eine untergeordnete Rolle. Einzig für die Substanz 1, die Carbonsäure selbst, ist ein etwas grösserer Induktionseinfluss zu erwarten, da hier die saure

14,7 kcal zugunsten des Ketons. Etwa dieser Betrag muss bei den freiwillig enolisierenden Diketonen durch die Resonanzenergie aufgebracht werden, welche die Tendenz zu Ausbildung eines konjugierten Systems misst (s. *Wheland*, J. chem. Physics **1**, 731 (1933)). Beim Acetonimid erhalten wir als berechnete Wärmetönung - 7,6 kcal.

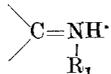


Nun dürfte aber die Resonanzenergie, die bei der Enolisierung der Di-imide der Diketone zu gewinnen ist, kaum abweichen von derjenigen der Diketone selbst. Da diese Resonanzenergie zu der berechneten hinzukommt, ist anzunehmen, dass die Wärmetönung der Enolisierung der Diketon-di-imide stark positiv ist.

¹⁾ *Schwarzenbach* und *Egli*, Helv. **17**, 1183 (1934); *Schwarzenbach* und *Rudin*, Helv. **22**, 360 (1939).

Hydroxylgruppe einer C=O-Gruppe und nicht einer C=C-Gruppe benachbart steht. Unterschiede in der Grösse der elektrostatischen Feldeinflüsse spielen bei den verschiedenen Molekeln sicher nur eine sehr untergeordnete Rolle.

Genau dasselbe ist zu sagen von den Substanzen der Amidinreihe. Hier wird das Proton von einer Imidoniumgruppe



weggelöst und es ist zu erwarten, dass diese Gruppe in allen Fällen ungefähr dieselbe Acidität aufweist, die allerdings erheblich von der Art des Substituenten R_1 ($\text{R}_1 = \text{Alkyl}$ oder Wasserstoff einerseits oder aber Aryl andererseits) abhängen wird. Deshalb wurden die aliphatisch substituierten und die aromatisch substituierten Amidine in zwei getrennten Tabellen untergebracht.

Beim Fehlen des Resonanzeinflusses würden also die in den Tabellen aufgezeichneten Substanzen untereinander ungefähr denselben p_K -Wert besitzen, nämlich die Substanzen der Carbonsäurereihe der Tabelle I — wie oben erwähnt — einen solchen von etwa 10 oder 11, die Amidine der Tabelle II einen solchen von etwa 6 oder 7 und die aromatisch substituierten Amidine der Tabelle III einen solchen von etwa 4 oder 5. Die zum Teil ausserordentlich erheblichen Abweichungen von diesen p_K -Werten sind auf den Resonanzeinfluss zurückzuführen. Er wirkt dahin, dass die Substanzen der Carbonsäurereihe viel stärker sauer und die Amidine viel stärker basisch sind.

b) Einfluss der Länge der Resonanzkette auf die Resonanzenergie.

Ein Blick auf die Tabelle I bis III lässt sofort erkennen, dass der Resonanzeinfluss bei den verschiedenen Substanzen von sehr verschiedener Grösse ist. Man würde vielleicht erwarten, dass die Resonanzenergie vor allem von der Länge der Resonanzkette abhängt, z. B. kleiner wird mit zunehmender Länge der Doppelbindungskette zwischen den Auxochromen. Das Tatsachenmaterial belehrt uns darüber, dass dem nicht so ist, denn Dihydro-resorcin und Dimedon sind fast so stark sauer wie eine Carbonsäure, und hinter diesen steht auch die Enolform des Glutacon-dialdehydes in ihrer Acidität nicht weit zurück. Genau dasselbe finden wir unter den Amidinen der Tabellen II und III. Das Di-äthylimid des Glutacon-dialdehydes mit fünf Kohlenstoffatomen zwischen den Auxochromen ist fast genau so stark basisch wie das Amidin mit nur einem Kohlenstoffatom zwischen den Auxochromen, das Dimedon-diäthylimid und die cyclische Base 10 mit drei Kohlenstoffatomen. Gleicherweise ist das Glutacon-dianil (Substanz 13) eher stärker basisch als das Diphenyl-acetamidin. Noch stärker basisch sind dann die cyclischen Produkte, vor allem Dimedon-dianil (16) und die Base 17 mit dem

7-Ring. Das zeigt zur Genüge, dass für die Grösse der Resonanzenergie die Länge der resonierenden Kette keine ausschlaggebende Rolle spielt.

Ein gewisser Einfluss der Länge der zwischen den Auxochromen liegenden Kette auf die Resonanzenergie ist allerdings theoretisch zu erwarten. Die Erscheinung der Mesomerie verteilt die negative Ladung der Enolat-ionen der Tabelle I und die positive Ladung der Kationen der Tabellen II und III symmetrisch auf beide Auxochrome. Diese Verteilung der Ladung stabilisiert das betreffende Ion schon rein elektrostatisch, ohne dass quantenmechanische Ansätze in Berücksichtigung gezogen werden. Zur Erzeugung einer Ladung von der Grösse e auf einer leitenden Kugel vom Radius r in einem Dielektrikum von der Dielektrizitätskonstante D wird nämlich nach *Born*¹⁾ die folgende Arbeit benötigt:

$$W = \frac{e^2}{2 \cdot r \cdot D} \quad (1)$$

Ein Teil der freien Energie des Dissoziationsvorganges einer Säure besteht in dieser *Born*'schen Arbeit. Dabei ist für r der Radius der entstehenden oder verschwindenden Ionen und für e die Elektronenladung einzusetzen. Die *Born*'sche Gleichung ist in jüngerer Zeit häufig benützt worden, um die Änderung der Aciditätskonstanten beim Übergang von einem Lösungsmittel in ein anderes²⁾ oder von einer Temperatur zu einer anderen³⁾ zu erklären. Man hat dabei gefunden, dass die Gleichung gute Resultate liefert, wenn man bei Carboxylationen oder organisch substituierten Amoniumionen für r etwa 0,5 Å einsetzt. Es handelt sich dabei nämlich nur um den Radius der sauren Gruppe selbst. Bei den mesomeren Ionen der vorstehenden Tabellen wird nun infolge der Ladungsverteilung auf die beiden Auxochrome die *Born*'sche Arbeit kleiner, so dass das Ion leichter entsteht. Die Verkleinerung der *Born*'schen Arbeit macht demnach die Enole der Tabelle I stärker sauer und die Amino-imide der Tabellen II und III stärker basisch, und zwar ist der Effekt um so grösser, je weiter die Auxochrome auseinander liegen, eine je stärkere Verteilung der Ladung also stattfindet. Hat das mesomere Ion eine unendlich lange Konjugationskette, so dass die beiden Hälften der Ionenladung sehr weit auseinander liegen, so bekommen wir an Stelle von Gleichung (1)

$$W_r = 2 \frac{(e/2)^2}{2 \cdot r \cdot D} \quad (2)$$

¹⁾ *Born*, Z. Physik 1, 45 (1920).

²⁾ *Bjerrum* und *Larsson*, Z. physikal. Ch. [A] 127, 350 (1927); *Schwarzenbach*, Helv. 13, 870 (1930).

³⁾ *Baughan*, J. chem. Physics 7, 915 (1939) sowie *Schwarzenbach*, *Lutz* und *Suter*, dieses Heft S. 1191.

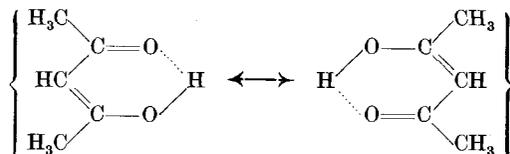
Die Differenz der beiden *Born*'schen Arbeiten $W - W_r$ ist ein Teil der Resonanzenergie von der Grösse:

$$\Delta W = W - W_r = \frac{e^2}{4 \cdot D \cdot r} \quad (3)$$

Aber das ist offenbar nur ein kleiner Teil der gesamten Resonanzenergie. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass dieser Anteil der Resonanzenergie die Acidität oder Basizität höchstens um 1,5 p_H -Einheiten verändern kann. Dieser Teil der Resonanzenergie ist auch bei den kurzen Ketten, auch bei den Substanzen 1, 7 und 11 schon erheblich, so dass der auf die *Born*'sche Arbeit zurück zu führende Einfluss der Länge der Resonanzkette zwischen den beiden Auxochromen höchstens etwa 0,5 p_H -Einheiten betragen wird. Wäre die *Born*'sche Arbeit ausschlaggebend, so würden die langen mesomeren Partikel, der Glutacon-dialdehyd (bzw. seine N-Derivate), etwa um 0,5-Einheiten niedrigere (bzw. höhere) p_K -Werte besitzen als die kurzkettigen Partikel, nämlich die Carbonsäure (bzw. die Amidine 7 und 11). Das Tatsachenmaterial zeigt, dass dieser kleine Effekt vollkommen überdeckt wird von viel wesentlicheren Dingen.

c) Einfluss von Wasserstoffbrücken.

An den p_K -Werten der Tabellen I und III fällt vor allem auf, dass Acetylaceton und sein Dianil aus der Reihe fallen. Die Enolform des Acetylacetons ist eine etwa 1000mal schwächere Säure als Dihydro-resorcin und Dimedon, die beiden andern Enole mit einer Resonanzkette von drei Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Auxochromen. Gleichermasse ist das Acetylaceton-dianil (Nr. 12) eine etwa 500mal schwächere Base als Dimedon-dianil (Nr. 16). Da das Acetylaceton ein Schulbeispiel ist für eine Molekel mit einer Wasserstoffbrücke¹⁾ und der Enolform die folgende ringförmige Struktur zugeschrieben wird:



so ist es naheliegend, die Sonderstellung der Acetylacetonderivate in der Reihe obiger Säuren und Basen mit der Wasserstoffbrücke in Zusammenhang zu bringen. Die Erklärung für diese Sonderstellung würde dann etwa folgendermassen lauten: Die Enolform des Acetylacetons ist wesentlich beständiger als die anderer Enole, da dieser wegen der Wasserstoffbrücke eine symmetrische Struktur zukommt.

¹⁾ *Lassettre*, Chem. Rev. **20**, 259 (1937).

(Die beiden Grenzformeln sind identisch.) Aus diesem Grunde zeigt die Enolform des Acetylacetons ein viel kleineres Bestreben das Proton abzugeben und in die ebenfalls symmetrische Resonanzpartikel des Enolat-ions überzugehen. Im Gegensatz zum Acetylaceton-Enol ist bei den Enolen 5 und 6 die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke nicht möglich. Dasselbe wäre zu sagen vom Acetylaceton-dianil im Vergleich zum Dimedon-dianil. Auch die wiederum hohe Acidität (bzw. Basizität) der Enolform des Glutacon-dialdehydes (bzw. seiner Amidinderivate) wäre verständlich, da hier die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke ebenfalls unmöglich ist wegen der Unstabilität des 8-Ringes. Chelatbildungen sind schon oft zur Erklärung ungewöhnlicher Aciditätswerte herangezogen worden, so etwa bei der Salicylsäure¹⁾, die im Vergleich zu andern Carbonsäuren der aromatischen Reihe von ungewöhnlicher Stärke ist.

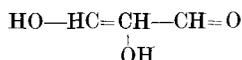
Trotzdem kann die Annahme einer Wasserstoffbrücke keine zutreffende Erklärung für die geringe Acidität (bzw. Basizität) des Acetylacetons (bzw. seiner Derivate) bilden. Die H-Brücke ist bisher nur im reinen Acetylaceton, im Acetylacetondampf und in seinen Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln nachgewiesen worden. Es ist mehr als fraglich, ob die wässrigen Lösungen die Enolform des Acetylacetons als Chelat enthalten, da sich ja hier H-Brücken mit den wesentlich basischeren Wassermolekeln ausbilden können²⁾. Mit der Annahme der Wasserstoffbrücke schreiben wir aber der Enolform des Acetylacetons eine besondere Stabilität zu, welche sich dann auch in andern Gleichgewichten kundtun muss, z. B. im Keto-Enol-Gleichgewicht. Nehmen wir eine H-Brücke an und erklären damit die besonders geringe Acidität des Acetylaceton-Enols, so müssen wir weiter eine besonders weitgehende Enolisierung des Acetylacetons folgern. Diese Folgerung ist aber mit den Tatsachen nicht in Übereinstimmung, denn Dihydro-resorcin und Dimedon sind praktisch vollkommen enolisiert und Acetylaceton nur zu 20%. Wenn die Enolform des Acetylacetons so sehr viel stabiler wäre als die Enole der beiden cyclischen Diketone, so sollte Acetylaceton auch viel weitgehender enolisieren als diese. Der Einfluss einer eventuellen Chelatbildung in wässriger Lösung wird also im besten Falle unbedeutend sein und darf deshalb nicht zur Erklärung der von uns beobachteten p_K -Werte herangezogen werden.

Ausser der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes sprechen noch andere Tatsachen der Wirkung von H-Brücken entgegen. Die Tabelle I enthält in Substanz 4 noch ein zweites, ebenfalls nur schwach saures Enol, bei dem aber eine Chelatisierung ausgeschlossen

¹⁾ Branch und Yabroff, Am. Soc. **56**, 2568 (1934); Arnold und Sprung, Am. Soc. **61**, 2475 (1939).

²⁾ Gordy und Stanford, J. chem. Physics **8**, 170 (1940).

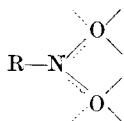
erscheint. Weiter ist von *Euler* und Mitarbeiter¹⁾ gezeigt worden, dass Redukton:



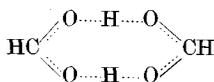
eine sehr grosse Acidität vom p_K -Wert 5 besitzt, obschon hier eine Chelatisierung möglich wäre.

d) Die Starrheit mesomerer Partikel und die Entropie der Aciditätsvorgänge.

Wenn eine einfache chemische Bindung Doppelbindungscharakter annimmt, so verliert sie ihre freie Drehbarkeit. Wenn dies in einer konjugierten Doppelbindungskette geschieht, wie beim Übergang einer der Grenzformen in die mesomere Enolmolekel oder gar in das mesomere Enolat-ion, so muss die Atomkette durch diesen Prozess starr werden. Zwei an demselben Atom angreifende $1\frac{1}{2}$ -Bindungen, wie sie in den symmetrischen Resonanzsystemen vorkommen, schliessen einen ganz bestimmten Winkel ein. Wenn dieser Winkel nicht gebildet werden kann, wird die Resonanz unterbunden. Der wahrscheinliche Wert für diesen Winkel beträgt $120-125^\circ$. Mit dieser Aussage sind die besondern Merkmale des Benzols gegenüber dem Cyclo-tetradien und dem Cyclo-octatetraen gekennzeichnet. Da bei diesen letztern zwei Verbindungen der für $1\frac{1}{2}$ -Bindungen notwendige Winkel nicht angenommen werden kann, wird die Resonanz unterbunden, und die Doppelbindungen bleiben lokalisiert. Einzig beim Sechser-Ring kann der Valenzausgleich eintreten und entsprechende Resonanzenergie gewonnen werden, was den aromatischen Zustand bedingt. Der Winkel zwischen zwei $1\frac{1}{2}$ -Bindungen im Benzol beträgt genau 120° . Bei der Nitrogruppe



im Nitromethan ist ein Winkel von 127° zwischen den beiden $\text{N}=\text{O}$ -Bindungen gemessen worden²⁾. In der Doppelmolekel der Ameisensäure



beträgt der Winkel zwischen den beiden $1\frac{1}{2}$ -Bindungen $\text{C}=\text{O}$ $125 \pm 5^\circ$ ³⁾ und in der Oxalsäure 124° ⁴⁾. Es kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass diese Winkel recht starr sind.

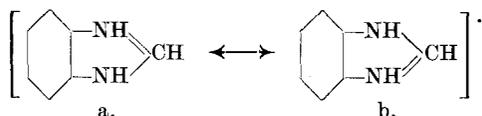
¹⁾ *Euler* und Mitarbeiter, A. **505**, 73 (1933).

²⁾ *Brockway, Beach* und *Pauling*, Am. Soc. **57**, 2693 (1935).

³⁾ *Pauling*, „The nature of the chemical bond“, New York 1939.

⁴⁾ *Zachariasen*, Z. Kryst. **89**, 442 (1934).

Dieser Befund erklärt die in den Tabellen I bis III mitgeteilten Aciditätskonstanten und viele andere, die in der Literatur gefunden werden, wenigstens grössenordnungsmässig recht gut. Es wird nun verständlich, wieso Benzimidazol und das Methyl-benzimidazol so viel schwächer basisch sind als das Diphenyl-acetamidin. Wenn nämlich die beiden vom mittleren C-Atom des Heteroringes zu den beiden N-Atomen ausgehenden Bindungen tatsächlich $1\frac{1}{2}$ -Bindungen wären, d. h. wenn im Benzimidazolium-ion resp. in seinem Methyl-derivat ungehemmte Resonanz im Sinne der Formeln:



eintreten könnte, so müsste der p_K -Wert dieser Kationsäure (Nr. 15) ähnlich demjenigen von Diphenyl-acetamidonium-ion (Nr. 11) sein.

Offenbar ist die Resonanz im Benzimidazol und dem Kation seiner Salze aus sterischen Gründen gehemmt. Bei symmetrischer Resonanz würden sich nämlich die folgenden Atomabstände ausbilden:

$$C_{ar} \equiv C_{ar} = 1,39 \text{ \AA}; \quad C_{ar} - N = 1,47 \text{ \AA}; \quad C \equiv N = 1,34 \text{ \AA},$$

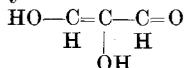
wobei C_{ar} ein Kohlenstoffatom des Benzolringes bedeutet. Die erste und letzte dieser Bindungen haben den Doppelbindungscharakter $1\frac{1}{2}$, die mittlere ist eine Einfachbindung. Zudem schreibt der Benzolring den beiden $C_{ar}-N$ -Bindungen einen Winkel von 60° vor. In der Tat ist es nun nicht möglich, mit diesen für symmetrische Resonanz notwendigen Atomabständen und Winkeln den 5-Ring zu konstruieren. Da also im Benzimidazol und im Methyl-benzimidazol die Ausbildung einer symmetrischen Resonanz verunmöglicht ist, wird es verständlich, dass diese beiden Basen sehr wenig Neigung haben, ein Proton anzulagern. Diese Basen sind deshalb kaum stärker, als wir es für ein Anilinderivat mit einem p_K -Wert von etwa 5 erwarten.

Bei den offenkettigen Produkten (Nr. 1, 2, 3, 4, 7, 8, 11, 12, 13) ist natürlich die Annahme der richtigen, für die Resonanz notwendigen starren Formen möglich. Hier wird aber die Molekularbewegung diese immer wieder zu stören versuchen. Beim Übergang vom Diketon in die Enolform und von dieser in das noch starrere symmetrische Enolat-ion büsst also die Partikel an Bewegungsfreiheit ein, so dass diese Reaktionen von einer Entropieabnahme begleitet sein müssen. Je höher die Temperatur, um so mehr werden die Enolform und die Dissoziation zum Enolat zurückgedrängt werden. Ganz entgegen der bisher üblichen Auffassung müssen wir einen starken Temperaturgang dieser Gleichgewichte erwarten. In der Tat sind experimentelle Hinweise für verhältnismässig grosse Entropie-

änderungen im Verlauf der Enolisierung vorhanden¹⁾. In der nächsten Abhandlung wird sodann gezeigt werden, dass auch die Dissoziation von Acetylaceton von einer starken Entropieabnahme begleitet ist, ganz im Gegensatz zu der Dissoziation von Dihydroresorcin mit der starren Ringstruktur.

Auf das Aciditätsgleichgewicht und das Keto-Enol-Gleichgewicht wird sich die Entropieänderung um so stärker auswirken, je mehr Raum die Molekeln einnehmen. Beim Carboxylat-ion (Nr. 1) wird der Effekt kaum bemerkbar sein, da das Verschwinden der freien Drehbarkeit der C—O-Bindung beim Übergang von einer der Grenzformen in den Resonanzzustand keine wesentliche Einbusse an Bewegungsfreiheit bedeutet. Etwas grösser wird der Effekt beim Amidin (7) und Diphenylamidin (11) sein.

Beim Acetylaceton (2) muss der Effekt aber sehr stark bemerkbar sein. Das Diketon mit seinen 4 drehbaren Bindungen ist eine sehr bewegliche Molekel, die beim Übergang in das Enol und das Enolat viel an Bewegungsfreiheit einbüsst. Das ist der Grund, weshalb Acetylaceton nicht so weitgehend enolisiert und nicht stark sauer ist. Es gelingt uns nun also sehr leicht, zu erklären, weshalb geringe Enolisierung und schwach saurer Charakter parallel gehen, eine Erklärung, die mit der Wasserstoffbrückenbildung nicht möglich war. Es wird nun ohne weiteres verständlich, weshalb die Acetylacetonderivate alle relativ schwach sauer bzw. schwach basisch sind. Offenbar müssen wir den beiden Methylgruppen des Acetylacetons und seiner Derivate eine grosse Bedeutung beimessen, da sie relativ voluminös sind, so dass das Verhältnis des vom beweglichen Diketon eingenommenen Volumens zu dem vom starren Enolat-ion eingenommenen Volumen gross wird, wir also eine grosse Entropieabnahme beim Übergang Diketon → Enolat-ion bekommen. Je grösser die Alkylgruppen sind, durch die wir die beiden Methylgruppen des Acetylacetons ersetzen könnten, um so mehr muss die Enolform und ihr saurer Charakter zurückgedrängt werden, da diese Gruppen gewissermassen Angriffsflächen für die Molekularstösse darstellen, welche die starre Resonanzform zu zerstören trachten. So wird es auch verständlich, dass das als Enolform vorliegende Redukton eine stärkere Säure ist als Acetylaceton



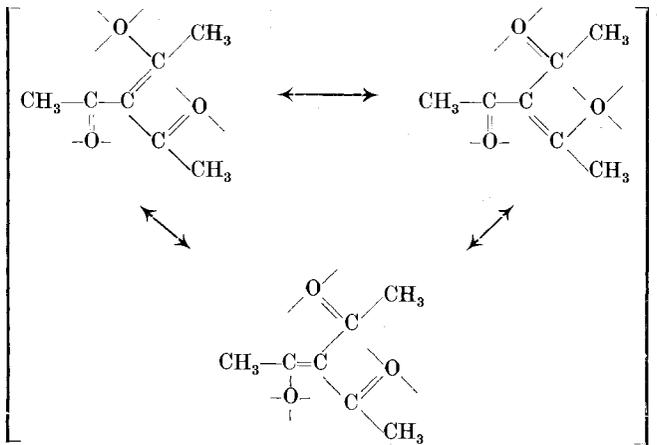
¹⁾ Conant und Thompson, Am. Soc. 54, 4039 (1932), haben einige wenige Versuche zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Keto-Enolgleichgewichtes ausgeführt. Aus der daraus berechneten Wärmetönung der Enolisierungsreaktion und aus der freien Energie erhalten sie Entropieänderungen von -0,3 bis -2,7 bei 25°. Dieses Resultat scheint ihnen so verblüffend, dass sie dazu folgendes bemerken: „This indicates a much larger entropy change in the reaction than seems reasonable, but in view of the uncertainties of the determination we are not inclined to attach much significance to this finding“.

Besonders bemerkenswert ist der Vergleich der Tetronsäuren mit den Benzimidazolen, da sich bei diesen selbst in einem 5-Ring die für die Resonanz notwendigen Atomabstände und Valenzwinkel ausbilden können. Es rührt dies davon her, dass der Winkel zwischen den beiden Valenzen, die vom Sauerstoff ausgehen, gespreizter ist als entsprechende Valenzwinkel am N oder C.

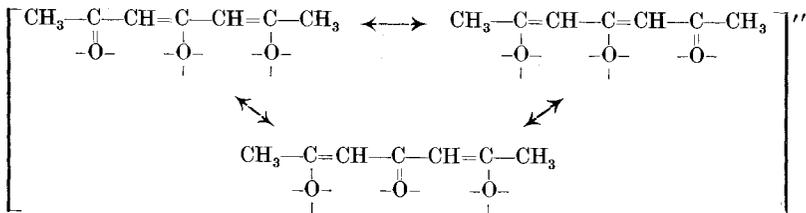
Um unser Tatsachenmaterial zu verstehen, müssen wir also annehmen, dass die Resonanzenergie vieler Substanzen von der Temperatur abhängt, weil den Grenzformen oft eine grössere Zustandswahrscheinlichkeit zukommt als den mesomeren Zwischenzuständen.

5. Mesomere Säuren mit drei Grenzformeln.

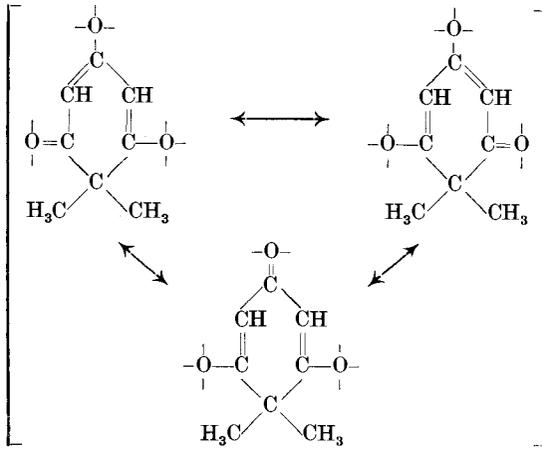
In der Tabelle IV sind drei Substanzen enthalten, deren mesomere Partikel drei Grenzformeln besitzen. Im Anion des Triacetyl-methans:



sind diese drei Grenzformeln untereinander identisch, so dass es sich um eine vollsymmetrische Resonanzstruktur handelt. In den doppelt negativen Anionen der Alkalisalze von Diacetylaceton und Filicinsäure:



Anion im Dialkalisalz des Diacetylacetons.



Anion im Dialkalisalz der Filicinsäure.

sind je zwei der Grenzstrukturen (a und b) untereinander identisch, während die dritte davon abweicht, so dass die Symmetrie weniger vollkommen ist.

Tabelle IV.

p_K -Werte gelten für 25°.

Nr.	Säure	Base	p_K
18.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-} \\ \parallel \\ \text{-O-} \end{array} \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{-OH}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-} \\ \parallel \\ \text{-O-} \end{array} \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \right]'$	5,81
19a.	$\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-C-CH=C-CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{-O-} \quad \text{-O-} \quad \text{-OH}$	$\left[\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-C-CH=C-CH}_3 \right]'$	7,420
19b.	$\left[\text{CH}_3\text{-C-CH=C-CH=C-CH}_3 \right]'$	$\left[\text{CH}_3\text{-C-CH=C-CH=C-CH}_3 \right]''$	ca. 13,5
20a.	$\begin{array}{c} \text{-OH} \\ \\ \text{CH-C-CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O=C-C-C-OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{-O-} \\ \\ \text{CH=C-CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O=C-C-C-OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]'$	4,198
20b.	$\left[\begin{array}{c} \text{-O-} \\ \\ \text{CH=C-CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O=C-C-C-OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{-O-} \\ \\ \text{CH=C-CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O=C-C-C-O-} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]''$	9,728

Jede weitere zu einer mesomeren Partikel gehörende Grenzstruktur erhöht die Resonanzenergie. Es ist also zu erwarten, dass die Resonanzenergie der anionischen Basen der Tabelle IV wesentlich grösser sein wird, als diejenige der Basen der Tabelle I, welche nur zwei Grenzformeln besitzen. Die Quantenmechanik macht die Aussage, dass beim Hinzufügen einer dritten identischen Grenzstruktur zu zwei schon vorhandenen die Resonanzenergie auf den doppelten Betrag steigt. Die Anion-Base (18) sollte demnach eine doppelt so grosse Resonanzenergie besitzen, als das Enolation des Acetylacetons. Dies könnte wirklich so sein; denn das Triacetylmethan ist etwa 250 mal so sauer wie Acetylaceton. Offenbar ist Triacetylmethan auch weitgehend enolisiert¹⁾.

Die Filicinsäure ist insofern von grossem Interesse, als bei ihr die Resonanzenergien voll zur Auswirkung gelangen, da die Molekel und ihre Ionen bei der Mesomerisierung keine Entropie-Einbussen erleiden. Der p_K -Wert der Filicinsäure ist ziemlich genau um eine Einheit kleiner als derjenige von Dimedon. Etwa ein Drittel dieses Wertes ($\lg 2$) ist statistisch bedingt, da die Filicinsäure zwei Protonen abzugeben hat gegenüber nur einem bei Dimedon. Der Rest ist zum Teil noch auf elektrostatische und Induktionseinflüsse zurückzuführen. Die bei der Abgabe des Protons frei werdende Resonanzenergie ist also bei der Filicinsäure kaum grösser als bei Dimedon. Das zweite Proton verlässt die Molekel erst bei etwa $p_H = 10$. Das zeigt, dass dabei kaum mehr eine wesentliche Resonanzenergie frei wird; denn jede an einer Doppelbindung sitzende Hydroxylgruppe hat eine Aciditätskonstante von etwa 10^{-10} oder 10^{-11} . Dieser Befund ist auf der einen Seite verwunderlich, da durch den Austritt des zweiten Protons eine weitere Grenzstruktur des mesomeren Anions wichtig wird. Bei einer etwas andern Denkweise ist es begreiflich; denn beim Austritt des ersten Protons kann sich die negative Ladung auf zwei O-Atome verteilen, während nach dem Verlust des zweiten Protons nur drei O-Atome als Träger von zwei Ladungen zur Verfügung stehen.

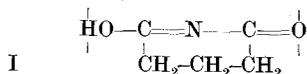
Bei Diacetylaceton liegen die Verhältnisse im Prinzip wie bei der Filicinsäure. Da die Molekel aber offenkettig ist, so wird sie beim Übergang in den Resonanzzustand starke Entropieverluste erleiden. Deshalb ist Diacetylaceton viel weniger acid als Filicinsäure, wobei aber der Abstand von 6 Einheiten zwischen dem p_K -Wert des ersten und demjenigen des zweiten Protons ungefähr erhalten bleibt.

6. Säureimide.

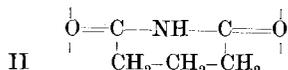
Dem Glutarimid und dem Succinimid könnte man eventuell die Struktur eines Enols zuschreiben, wie es die umstehende Formel I

¹⁾ Schwarzenbach und Lutz, dieses Heft S. 1157.

zeigt. Eine solche Molekel sollte eine Acidität aufweisen, die diejenige der cyclischen Derivate Dihydro-resorcin (5) und Dimedon (6)



eher noch übertrifft. Die folgende Zusammenstellung der von uns ermittelten p_K -Werte zeigt hingegen den schwach sauren Charakter dieser Imide. Man kann diesen nur mit der üblichen Keton-Formulierung II

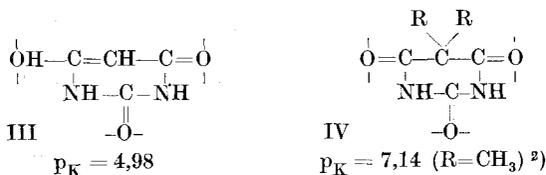


in Übereinstimmung bringen, so dass also bei der Dissoziation ein Imidwasserstoff abgespalten wird. Dasselbe gilt offenbar vom Benzotriazol, welches im Gegensatz zu den Imidazolen 14 und 15 eine Säure, aber keine Base ist.

Tabelle V.

Nr.	Säure	p_K
21.	Succinimid . . .	9,656
22.	Glutarimid . . .	11,43
23.	Benzotriazol . . .	8,440

Hier sei noch eine Bemerkung über die Barbitursäuren eingefügt. Unsubstituierte Barbitursäuren sind recht starke Säuren mit einem p_K -Wert von etwa 5. Nach Kenntnis des Dihydro-resorcins und Dimedons wird das nun sofort klar; denn wir haben der Barbitursäure die Formel III zu erteilen. Dialkyl-barbitursäuren sind hingegen viel schwächere Säuren; denn sie sind richtige Säureimide IV. Das Verständnis des enormen Einflusses der Alkylgruppen beim Übergang von III zu IV hat bisher Schwierigkeiten bereitet¹⁾.



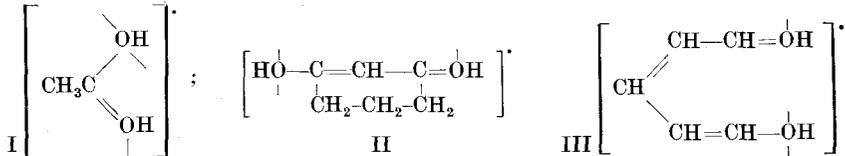
7. Basische Eigenschaften der Enole.

Die Enole der Tabelle I können nicht nur durch Verlust eines Protons, sondern auch durch die Aufnahme eines solchen, die am Ketonsauerstoff zu geschehen hat, in eine symmetrische Resonanzpartikel übergehen. Da die symmetrischen Strukturen wegen der

¹⁾ Erlenmeyer und Kleiber, *Helv.* **22**, 851 (1939).

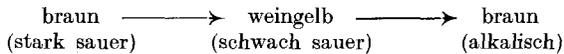
²⁾ Wood, *Soc.* **89**, 1831 (1906).

grösseren Resonanzenergie stets bevorzugt erscheinen, so muss man folgern, dass die Enole der Tabelle I nicht nur saure, sondern auch basische Eigenschaften besitzen. Die basische Natur der Essigsäure ist bereits von *Hantzsch* erkannt worden durch die Darstellung von Salzen mit dem Kation I:



Der p_K -Wert des Kations I liegt wahrscheinlich in der Gegend von 0. Dihydro-resorcin und Dimedon addieren in Eisessiglösung leicht ein Mol Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff¹⁾, wobei salzartige Additionsprodukte entstehen, die wahrscheinlich das Kation II enthalten.

Beim Glutacon-dialdehyd kann man die Bildung positiver Ionen von der Struktur III leicht durch die in stark saurer Lösung auftretende Färbung nachweisen. Eine Lösung des Di-aldehydes in starker Salzsäure ist fast genau gleich gefärbt wie eine alkalische Lösung, so dass wir die folgenden Farbübergänge bekommen:



Das Enolat-ion in der alkalischen Lösung und das Kation III haben ähnliche Farbe, weil sie beide symmetrische Resonanzpartikel sind²⁾.

Experimenteller Teil.

Die Aciditätsmessungen geschahen wenn möglich durch Aufnahme von Titrationskurven an der Wasserstoffelektrode. Spezielle Verfahren waren bei den sehr schwachen Säuren 7, 9, 10 und 19b (s. Tabelle IV) notwendig. Die beiden gefärbten Salze mit den Kationen 8 und 13 wurden im Leifocolorimeter ausgemessen. Für die Gleichgewichte mit unbeständigen Partikeln (2, 3, 4, 17, 18) diente die schon beschriebene Strömungsapparatur mit der Glaselektrode³⁾.

Die Messung der Potentiale der Wasserstoffelektrode erfolgte mit Hilfe eines Röhrenpotentiometers mit einer Genauigkeit von ca. 0,1 M.V. Die Titrationsflüssigkeit war dabei durch einen Agar-KCl-Heber mit einer gesättigten Kalomelektrode verbunden, deren Potential von Zeit zu Zeit gegenüber einer Wasserstoffelektrode in einem Standard-Acetatpuffer geeicht wurde. Zur Ermittlung des p_H -Wertes des Standard-Acetatpuffers dienten die von *McInnes*

¹⁾ *Crossley* und Mitarbeiter, *Soc.* **81**, 828 (1902); **83**, 499 (1903).

²⁾ *Schwarzenbach* und *Ott*, *Helv.* **20**, 627 (1937).

³⁾ *Schwarzenbach* und *Lutz*, dieses Heft S. 1147.

angegebenen Zahlen und Gleichungen¹⁾. Alle Messungen wurden in einem Raumthermostaten bei 25° C ausgeführt.

Die meisten Titrationskurven wurden doppelt aufgenommen, indem gleich hintereinander mit Alkali hin und dann mit Säure zurücktitriert wurde, um absolute Sicherheit über die Reversibilität des Vorganges zu erlangen. Aus den zwei so erhaltenen Kurven wurden je drei Punkte zur Berechnung der Aciditätskonstanten ausgewählt, nämlich die Punkte mit $a = \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$, wobei a den Neutralisationsgrad bedeutet. So erhielten wir sechs voneinander unabhängige Bestimmungen des p_K -Wertes, die in den folgenden Tabellen jeweils registriert sind.

Die Berechnung des p_K -Wertes aus den beiden bekannten Grössen a (Neutralisationsgrad) und p_H (Potentialmessung) geschah nach den folgenden Gleichungen:

$$p_K = p_H + \lg \frac{(\text{Säure})}{(\text{Base})} = p_H + \lg \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]} + \lg \frac{f_S}{f_B}$$

wobei runde Klammern Aktivitäten, eckige Klammern Konzentrationen, f_S den Aktivitätskoeffizienten der Säure und f_B denjenigen der Base bedeuten. Aktivitätskoeffizienten von ungeladenen Partikeln wurden gleich 1 gesetzt und diejenigen der Ionen nach dem *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetz berechnet.

Nun gilt weiter:

$$[\text{Base}] = c \cdot a + [\text{H}'] - [\text{OH}'] = c \cdot a + \frac{10^{-p_H}}{f} - \frac{K_w}{f \cdot 10^{-p_H}}$$

$$[\text{Säure}] = c(1-a) - [\text{H}'] + [\text{OH}'] = c(1-a) - \frac{10^{-p_H}}{f} + \frac{K_w}{f \cdot 10^{-p_H}}$$

c ist die Konzentration der titrierten Säure, f bedeutet den Aktivitätskoeffizienten eines einfach geladenen Ions, berechnet nach dem *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetz, und K_w das Ionenprodukt des Wassers, bei 25° = $10^{-13,997}$.

Substanz 5: Dihydro-resorcin.

Dihydro-resorcin wurde nach den Angaben von *Merling*, von *Vorländer* und von *Schilling* durch Reduktion von Resorcin mit Natriumamalgam gewonnen²⁾. Zur Reinigung wurde es mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Das verwendete Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 104,5°.

Titration: 0,0500 g in 100 cm³ Wasser, Masslösungen: 0,1-n. NaOH, 0,1-n. HCl.

Titration	mit NaOH			mit HCl			
a	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75	
p_H	4,760	5,230	5,700	4,760	5,235	5,700	Mittel:
p_K	5,246	5,250	5,268	5,255	5,263	5,250	5,255

¹⁾ *McInnes, Belcher und Shedlowski*, Am. Soc. **60**, 1070 (1938).

²⁾ *Merling*, A. **278**, 28 (1894); *Vorländer*, A. **294**, 270 (1897); *v. Schilling*, A. **308**, 190 (1899).

Substanz 6: Dimedon.

Es wurde ein Produkt vom *British Drug House* direkt verwendet. Smp. = 147—148°.

Titration: 0,0380 g in 100 cm³ Wasser, Masslösungen: 0,1-n. NaOH, 0,1-n. HCl.

Titration	mit NaOH			mit HCl			
<i>a</i>	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75	
p _H	4,757	5,248	5,705	4,752	5,225	5,702	Mittel:
p _K	5,245	5,264	5,253	5,248	5,253	5,254	5,253

Substanz 11: Diphenyl-acetamidin.

Herstellung nach *Bamberger* und *Lorenzen*, sowie nach *Wallach* aus Acetanilid und Anilinhydrochlorid¹⁾. Krystallisation der Base aus Alkohol-Wasser-Mischung. Smp. = 132°.

Titration: Da Diphenyl-acetamidin in Wasser sehr schwer löslich ist, wurde die Einwage von 0,0258 g in 3 cm³ 0,1-n. HCl gelöst und auf 100 cm³ verdünnt. Bei der Titration dieser Lösung mit Natronlauge (0,1-n.) fällt die schwerlösliche Base schon sehr bald wieder aus. Vorher erhält man jedoch etwa $\frac{1}{4}$ der klassischen Titrationskurve, aus welcher die p_K-Werte berechnet werden können. Wegen der Schwerlöslichkeit der Base wird die Rücktitration unmöglich.

<i>a</i>	0,066	0,111	0,155	0,200	0,244	
p _H	7,180	7,415	7,580	7,720	7,823	Mittel:
p _K	(8,306)	8,296	8,296	8,301	8,296	8,297

Substanz 12: Acetylaceton-dianil-hydrochlorid.

Acetylaceton-monoanil wurde nach *Koenigs* und *Mengel* durch Erwärmen von Acetylaceton und Anilin hergestellt und aus Äther umkrystallisiert²⁾. Smp. 52°. Dieses Monoanil wurde dann weiter nach *Scheibe* mit Anilinhydrochlorid zum Dianil kondensiert³⁾. Dieses krystallisiert als Hydrochlorid in schwach gelben Blättchen aus absolutem Alkohol. Smp. = 210°, unter Zersetzung.

Titration: Wegen der raschen Hydrolyse dieses Dianils und der Schwerlöslichkeit der Base ist es nicht möglich, eine gute Titrationskurve zu erhalten. Bei der raschen Titration der sehr verdünnten Lösung von 0,0575 g des Hydrochlorids in 150 cm³ Wasser mit 0,1-n. NaOH gelingt es, nur ein sehr kleines Stück der klassischen Titrationskurve zu erhalten.

$$a = 0,0364$$

$$p_H = 5,83$$

$$p_K = 7,22$$

Substanz 14: Benzimidazol.

Hergestellt aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure nach *Wundt*; *Heller* und *Kühn*; *Pauly* und *Gundermann*, und *Grassi-Cristaldi* und *Lombardi*⁴⁾. Kristallisation aus Wasser. Smp. = 169,5°.

¹⁾ *Bamberger*, *Lorenzen*, A. **273**, 300 (1893); *Wallach*, B. **15**, 210 (1882).

²⁾ *Koenigs*, *Mengel*, B. **37**, 1325 (1904). ³⁾ *Scheibe*, B. **56**, 148 (1923).

⁴⁾ *Wundt*, B. **11**, 826 (1878); *Heller*, *Kühn*, B. **37**, 3116 (1904); *Pauly*, *Gundermann*, B. **41**, 4012 (1908); *Grassi-Cristaldi*, *Lombardi*, G. **25**, I, 225 (1895).

Titration: 0,050 g wurden in 4 cm³ 0,1-n. HCl gelöst, auf 100 cm³ verdünnt und mit 0,1-n. NaOH titriert. Bei der Titration bleibt die ziemlich schwerlösliche Base in Lösung und kann nun mit 0,1-n. HCl zurücktitriert werden.

Titration	mit NaOH			mit HCl			
<i>a</i>	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75	
p _H	5,090	5,570	6,044	5,099	5,570	6,044	Mittel:
p _K	5,531	5,536	5,533	5,529	5,529	5,532	5,532

Substanz 15: Methyl-benzimidazol.

Hergestellt nach *Ladenburg, Hinsberg* und *Funke* aus o-Phenylendiamin und Essigsäure¹⁾. Krystallisation aus Wasser. Smp. = 175^o.

Titration: 0,0330 g wurden in 3 cm³ 0,1-n. HCl und 97 cm³ Wasser gelöst und dann mit NaOH (0,1-n.) und darauf mit HCl (0,1-n.) titriert.

Titration	mit NaOH			mit HCl			
<i>a</i>	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75	
p _H	5,740	6,220	6,697	5,742	6,220	6,690	Mittel:
p _K	6,190	6,193	6,195	6,185	6,190	6,186	6,190

Substanz 16: Dimedon-dianil-hydrochlorid.

Herstellung und Eigenschaften siehe S. 1144.

Titration: Die freie Base ist in Wasser sehr schwer löslich. Deshalb wurde in ausserordentlich verdünnter Lösung (0,054 g in 100 cm³) gearbeitet und bei der Titration des Salzes mit 0,02-n. Natronlauge ein kleines Stück der klassischen Titrationkurve erhalten.

<i>a</i>	0,167	0,242	
p _H	8,886	9,064	Mittel:
p _K	9,900	9,888	9,894

Substanz 19a: Diacetylaceton 1. Stufe.

Herstellung: 2,6-Dimethyl- γ -pyron wurde nach *Collie*, sowie nach *Feist* aus Dehydracetsäure gewonnen²⁾. Smp. = 132^o. Aus dem Pyron wurde sodann das Dinatriumsalz des Diacetylacetons dargestellt: 19 g 2,6-Dimethyl- γ -pyron wurden mit 19 cm³ Öllauge (16-n. NaOH) in 100 cm³ absolutem Alkohol gekocht. Der entstehende Niederschlag wurde durch Zutropfen von etwas Wasser gelöst und die heisse Lösung langsam abgekühlt. Das Dinatriumsalz des Diacetylacetons krystallisiert dann in fast farblosen, etwas gelblichen Blättchen aus.

Titration: 0,0275 g Dinatriumsalz wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und mit 0,1-n. HCl und darauf mit 0,1-n. NaOH titriert. Bei der Zugabe der Säure bleibt man, solange noch weniger als 1 Mol zugegeben worden ist bei sehr hohen p_H-Werten. Das Dinatriumsalz des Diacetylacetons reagiert nämlich so stark alkalisch wie Alkalihydroxyd. Bei der

¹⁾ *Ladenburg*, B. **9**, 677 (1876); *Hinsberg, Funke*, B. **27**, 2189 (1899).

²⁾ *Collie*, Soc. **59**, 619 (1891); *Feist*, B. **25**, 1067 (1892); **28**, 1823 (1895); A. **257**, 276 (1890); *Bain*, Soc. **91**, 547 (1907); *Feist, Belart*, B. **28**, 1819 (1895).

Zugabe von 1 bis 2 Mol Säure durchschreitet man das Puffergebiet der ersten Stufe des Diacetylacetons.

Titration	mit HCl			mit NaOH			Mittel:
<i>a</i>	0,25	0,50	0,75	0,50	0,625	0,75	
p_H	6,910	7,401	7,866	7,401	7,620	7,891	
p_K	7,405	7,417	7,424	7,422	7,421	7,435	7,421

Substanz 19b. Diacetylaceton 2. Stufe.

Die zweite Aciditätskonstante des Diacetylacetons ist so klein, dass das Dinatriumsalz in Wasser völlig hydrolysiert ist und die Lösungen deshalb so stark alkalisch reagieren wie Alkalihydroxyd. Um den Grad der Hydrolyse zu ermitteln, wurde das Potential einer Wasserstoffelektrode in Lösung I und Lösung II (s. folgende Tabelle) gemessen und während einer vollen Stunde konstant befunden. Ist nun in Lösung I die Hydrolyse des doppelt negativen Diacetylacetonations eine vollständige, enthält also die Lösung neben den Na· nur OH' und einfach negativ geladene Diacetylacetonat-ionen, so sind die Lösungen I und II von derselben ionalen Stärke, so dass die Aktivitätskoeffizienten in den beiden Lösungen gleich gross sind. Dann gilt:

$$(E_1 - E_2) 0,0591 = \lg \frac{(\text{OH})_1}{(\text{OH})_2} = \lg \left\{ \frac{[\text{OH}]_1}{[\text{OH}]_2} \right\} = 0,694.$$

Dann berechnet sich $[\text{OH}']_2$, die Hydroxylionenkonzentration in Lösung I zu $[\text{OH}']_2 \times 0,694 = 0,0447$, d. h. sie ist von derselben Grösse wie die molare Konzentration des eingewogenen Salzes (0,0445). Die Hydrolyse ist also in der Tat eine vollständige und Lösung I enthält keine nennenswerten Mengen von den doppelt negativen Ionen des eingewogenen Salzes.

Lsg.	Zusammensetzung
I.	0,4545 g ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in 50 cm ³
II.	10 cm ³ NaOH (0,1356) und 1,63 g Natriumacetat in 150 cm ³

Potential	Ionenkonzentrationen
$E_1 = 0,9790$	$[\text{Na}']_1 = 0,0890$; $[\text{OH}']_1 = 0,0445$; $[\text{Diac.}'] = 0,0445$
$E_2 = 0,9383$	$[\text{Na}']_2 = 0,0890$; $[\text{OH}']_2 = 0,0090$; $[\text{Acetat}'] = 0,0800$

Die zweite Aciditätskonstante des Diacetylacetons ist also sehr klein und liegt sicher unter 10^{-13} . Andererseits ist doch auch wieder die Fällung des gut löslichen Dinatriumsalzes aus wässrig-alkoholischer Lösung möglich (siehe Herstellung), so dass der p_K -Wert kaum grösser als 14 sein kann.

Substanz 20: Filicinsäure.

Eine kleine Menge Filicinsäure wurde uns von Prof. *Alex. Robertson*, Liverpool, zur Verfügung gestellt. Dieses Präparat wurde noch einmal umkrystallisiert und zeigte dann einen Smp. von 214 bis 215°.

Titration: 0,0275 g Filicinsäure wurden in 3 cm³ 0,2-n. NaOH und 97 cm³ Wasser gelöst, mit 0,1-n. HCl hin- und mit 0,1-n. NaOH wieder zurücktitriert.

Titration	mit HCl					
<i>a</i>	0,25	0,50	0,75	1,25	1,50	1,75
P _H	3,850	4,210	4,660	9,110	9,570	9,940
P _K	P _{K1} = 4,19	4,19	4,20	P _{K2} = 9,73	9,73	9,70

Titration	mit NaOH					
<i>a</i>	0,25	0,50	0,75	1,25	1,50	1,75
P _H	3,860	4,210	4,682	9,105	9,572	9,938
P _K	P _{K1} = 4,21	4,19	4,21	P _{K2} = 9,74	9,74	9,73
Mittel: p _{K1} = 4,198			Mittel: p _{K2} = 9,728			

Substanz 21: Succinimid.

Käufliches Succinimid vom Smp. 125,5° wurde verwendet.

Titration: 0,0357 g Succinimid {C₄H₅O₂N·H₂O} in 120 cm³ Wasser mit 0,1-n. NaOH und darauf mit 0,1-n. HCl. Während der Titration tritt merkliche Hydrolyse zu Bernsteinsäure und Ammoniak ein. Wegen dieser Erscheinung sind die p_K-Werte aus der Kurve der Rücktitration wesentlich ungenauer, so dass sie nicht für die Berechnung des Mittelwertes verwendet wurden.

Titration	mit NaOH			mit HCl			
<i>a</i>	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75	
P _H	9,160	9,590	10,00	9,035	9,550	9,930	Mittel:
P _K	9,665	9,650	9,652	(9,564)	(9,620)	(9,604)	9,656

Substanz 23: Benztriazol.

Herstellung: Aus o-Phenylendiamin und salpetriger Säure nach *Griess* und *Ladenburg*¹⁾. Krystallisation aus Toluol. Smp. = 98,5°.

Titration: 0,0449 g in 120 cm³ Wasser mit 0,1-n. NaOH und darauf mit 0,1-n. HCl.

Titration	mit NaOH			mit HCl			
<i>a</i>	0,25	0,50	0,75	0,75	0,50	0,75	
P _H	7,951	8,416	8,898	8,881	8,399	7,934	Mittel:
P _K	8,444	8,437	8,454	8,439	8,430	8,440	8,441

¹⁾ *Griess*, B. 15, 1878, 2195 (1882); *Ladenburg*, B. 9, 222 (1876).

Bei den nun folgenden Substanzen (7, 9, 10, 22) liegt das Puffergebiet so hoch, dass der p_K -Wert nicht aus einer Titrationskurve abgelesen werden kann. Deshalb wurde ähnlich vorgegangen wie bei der Messung von p_{K_2} des Diacetylacetons.

Substanz 7: Acetamidin-hydrochlorid.

Acetamidinsalz wird bei der Zugabe von Lauge recht rasch hydrolytisch in Essigsäure und Ammoniak gespalten.

Eine Lösung reiner Natronlauge, in welcher sich eine Wasserstoffelektrode befand, deren Potential E_1 sich eingestellt hatte, wurde mit kleinen Mengen einer relativ konz. Lösung von Acetamidin-hydrochlorid versetzt. Bei dieser Zugabe wird das Potential positiver, da ja ein kleiner Teil der Lauge neutralisiert wird. Nach dieser rasch eintretenden Potentialänderung steigt das Potential weiter an, da sich nun die Hydrolyse bemerkbar macht. Deshalb wurde das Potential kurz nach der Zugabe des Amidinsalzes abgelesen (E_2). Als Aktivitätskoeffizienten f wurden diejenigen eingesetzt, welche in den Tabellen von *Landolt-Börnstein* für Kaliumchlorid derselben Konzentration angegeben sind. Dann berechnet sich der p_K -Wert nach den folgenden Gleichungen:

$$p_K = -\lg \left[\frac{(K_W/[OH]_2 \cdot f)([OH]_1 - [OH]_2)}{f \cdot (C + [OH]_2 - [OH]_1)} \right] \quad \text{wobei: } \lg \frac{[OH]_1}{[OH]_2} \cdot f = \frac{E_2 - E_1}{0,0591}$$

und $[OH]_1$ aus der Einwaage bekannt ist. C bedeutet die Konzentration des zugefügten Acetamidinsalzes, welche in jedem Falle 0,050 g in 26 cm³ betrug.

$[OH]_1$	C	$E_2 - E_1$	f	p_K	
$7,57 \times 10^{-3}$	$40,8 \times 10^{-3}$	0,0198	0,848	12,37	
$1,52 \times 10^{-2}$	$40,8 \times 10^{-3}$	0,0187	0,847	12,28	
$2,27 \times 10^{-2}$	$40,8 \times 10^{-3}$	0,0126	0,843	12,43	Mittel:
$3,03 \times 10^{-2}$	$40,8 \times 10^{-3}$	0,0085	0,842	12,50	12,40

Substanz 10: 2, 7 Dimethyl-diaza-(3, 6)-cyclo-heptadien-(1, 6)-perchlorat.

Herstellung siehe S. 1144.

0,1007 g des Perchlorates wurden in 25 cm³ Wasser gelöst (in der Tabelle = C) und wechselnde Mengen von 0,2-n. NaOH zugegeben (in der Tabelle $\{NaOH\}$). Der p_H -Wert dieser Gemische wurde mit der Wasserstoffelektrode ermittelt und die Aktivitätskoeffizienten aus den *Landolt-Börnstein*'schen Tabellen für Kaliumchloridlösungen derselben ionalen Stärke entnommen. Wir hatten dabei Schwierigkeiten, gut reproduzierbare Potentiale zu erhalten. Die p_K -Werte sind deshalb nur grössenordnungsgemäss richtig.

C	$\{NaOH\}$	p_H	f	p_K
$17,8 \times 10^{-3}$	$7,88 \times 10^{-4}$	10,85	0,879	13,7
$17,8 \times 10^{-3}$	$3,94 \times 10^{-3}$	11,54	0,877	13,4
$17,8 \times 10^{-3}$	$7,88 \times 10^{-3}$	11,78	0,875	13,0

Substanz 9: Dimedon-di-äthylimid-perchlorat.

Herstellung siehe S. 1145.

Es wurde genau so vorgegangen wie bei der vorangehenden Substanz:

C	{NaOH}	p _H	i	p _K	
4,38 × 10 ⁻³	1,57 × 10 ⁻³	11,11	0,936	12,08	
4,38 × 10 ⁻³	2,35 × 10 ⁻³	11,29	0,935	12,14	Mittel:
4,38 × 10 ⁻³	3,93 × 10 ⁻³	11,52	0,934	12,18	12,13

Substanz 22: Glutarimid.

Glutarimid wurde nach den Angaben von *Wolffenstein* und *Bernheimer* aus dem Diammoniumsalz der Glutarsäure dargestellt¹⁾. Smp. = 154°.

Glutarimid wird durch Alkali ebenfalls rasch hydrolysiert, deshalb wurde bei der Bestimmung seiner Aciditätskonstanten genau so verfahren wie beim Acetamidinium-ion. Das Potential in 25 cm³ Natronlauge von der Konzentration 2,47 × 10⁻³ wurde um 0,0120 Volt positiver bei der Zugabe von 0,0072 g festem Glutarimid. Da der Aktivitätskoeffizient 0,945 beträgt (*Debye-Hückel'sches* Grenzgesetz), so ist demnach die [OH⁻] auf 1,55 × 10⁻³ gefallen. Daraus erhält man: **p_K = 11,43.**

Die p_K-Werte der beiden folgenden gefärbten Kationen wurden mit Hilfe des Leifo-Photometers kolorimetrisch ermittelt.

Die wässrige Farbsalzlösung wurde zu Pufferlösungen genau bekannten p_H-Wertes zugefügt und der dekadische Extinktionsmodul für eine Wellenlänge ermittelt, die hinter dem Wort: Filter vermerkt ist. Da die unsymmetrischen Formen dieser Farbstoffe unbeständig sind und die Pufferlösung deshalb rasch ausbleicht, wurden Messungen zu verschiedenen Zeiten vorgenommen und der Extinktionsmodul auf die Zeit 0, dem Zusammengiessen der Standard-Farblösungen und des Puffers, extrapoliert.

Substanz 13: Glutacondianil-hydrochlorid.

Farbstofflösung: 0,0035 g Farbsalz in 100 cm³ Wasser. 1 cm³ dieser Lösung wurde mit je 10 cm³ Pufferlösung versetzt und der Extinktionsmodul ε ermittelt. Filter = 5500 Å.

p _H des Puffers:	5,10	10,57	8,02	9,19	8,245	8,704
ε:	0,60	0,03	0,46	0,14	0,42	0,25

Durch diese in ein Koordinatensystem eingetragenen Punkte wurde die am besten passende S-förmige Kurve von der Funktion

$$\epsilon = \epsilon_1 \frac{(H^+)}{(H^+) + (K)} + \epsilon_2 \frac{K}{(H^+) + K}$$

hindurch gelegt. ε₁, ε₂ haben dabei die numerischen Werte 0,60 und 0,03. Diese best passende Kurve ergab für K einen Wert von 10^{-8,52}, also **p_K = 8,52.**

Substanz 8: Glutacon-diäthylimid-perchlorat.

Farbstofflösung: 0,0243 g in 100 cm³. 1 cm³ dieser Lösung zu je 10 cm³ Pufferlösung. Filter = 5000 Å.

p _H des Puffers:	10,894	11,594	11,894	12,596	12,897	13,198
ε:	0,70	0,60	0,47	0,28	0,27	0,20

Aus der graphisch dargestellten Kurve ermittelt sich der p_K-Wert zu **p_K = 11,90.**

Der Eine von uns (*G. S.*) hatte Gelegenheit, einige der in diesem Artikel behandelten Probleme mit Prof. *L. Pauling*, Pasadena, zu besprechen, was wesentlich zur Klärung der Fragestellung beigetragen hat. Warm sei auch an dieser Stelle für Mittel aus dem *Aluminiumfonds Neuhausen* gedankt. Hrn. Prof. *A. Robertson*, Liverpool, danken wir für die Überlassung einer kleinen Menge Filicinsäure.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

¹⁾ *Wolffenstein*, B. 25, 2777 (1892); *Bernheimer*, G. 12, 281 (1882).