

## 5. Die Aciditätskonstanten von Benzolsulfonamiden und ihre Beeinflussbarkeit durch Substitution<sup>1)</sup>

von A. V. Willi.

(9. XI. 55.)

Für die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität existiert wohl keine andere empirische Beziehung von solcher allgemeinen Gültigkeit wie die *Hammett'sche Regel*<sup>2)3)</sup>:

$$\log (k/k_0) = \sigma \rho. \quad (1)$$

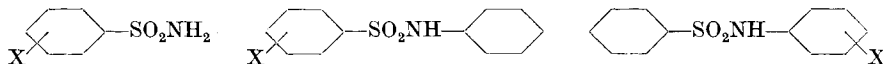
Daraus erhält man für die Anwendung auf Aciditätsexponenten:

$$\text{p}K_0 - \text{p}K = \sigma \rho. \quad (2)$$

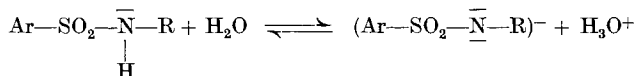
Die Abhängigkeit der  $\sigma$ -Werte von induktiven<sup>4)5)</sup>, mesomeren<sup>2)6)</sup> und elektrostatischen Effekten<sup>7)8)</sup> ist oft diskutiert worden, die  $\rho$ -Werte dagegen fanden erst in den letzten Jahren grösseres Interesse<sup>9)10)</sup>.

Schon in *Hammett's* erster Veröffentlichung über die von ihm gefundene Beziehung<sup>2)</sup> war festgestellt worden, dass ein gewisser Zusammenhang zwischen  $\rho$  und der Entfernung des reagierenden Atoms vom aromatischen Kern besteht. Zu diesem Problem soll hier neues experimentelles Material geliefert werden durch Betrachtung von Reaktionen an nicht aus C-Atomen bestehenden Seitenketten.

Die Aciditätskonstanten bei 20° in Lösungen der Ionenstärke  $\mu = 0,1$  (KCl) wurden für folgende Substanzreihen bestimmt:



Es handelt sich um die Gleichgewichte:



<sup>1)</sup> Diese Arbeit stand als kurze Original-Mitteilung im Programm des Internationalen Chemie-Kongresses in Zürich, Juli 1955. Sie konnte wegen Erkrankung des Autors nicht vorgetragen werden.

<sup>2)</sup> L. P. Hammett, J. Amer. chem. Soc. **59**, 96 (1937).

<sup>3)</sup> H. H. Jaffé, Chemical Reviews **53**, 191 (1953).

<sup>4)</sup> H. H. Jaffé, J. chem. Physics **20**, 279, 778, 1554 (1952).

<sup>5)</sup> F. L. J. Sixma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **72**, 673 (1953).

<sup>6)</sup> H. H. Jaffé, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5843 (1954), **77**, 274 (1955).

<sup>7)</sup> G. Schwarzenbach & H. Egli, Helv. **17**, 1183 (1934); G. Schwarzenbach & E. Rudin, Helv. **22**, 360 (1939).

<sup>8)</sup> J. N. Sarmousakis, J. chem. Physics **12**, 277 (1944); C. M. Judson & M. Kilpatrick, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3115 (1949); M. Kilpatrick & C. A. Arenberg, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3812 (1953).

<sup>9)</sup> C. G. Swain & W. P. Langsdorf jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 2813 (1951).

<sup>10)</sup> H. H. Jaffé, J. chem. Physics **21**, 415 (1953).

Für die untersuchten Substanzen liegen unseres Wissens bisher noch keine auf eine einwandfrei definierte pH-Skala bezogene Messungen vor. Zwar wurden auch in dieser Arbeit keine thermodynamischen Konstanten, sondern Konzentrations-Aciditätskonstanten bei konstanter Ionenstärke bestimmt, die noch die Aktivitätskoeffizienten enthalten. Doch beim Übergang von der unsubstituierten zur substituierten Verbindung bleiben die Aktivitätskoeffizienten entweder unverändert und heben sich heraus, oder sie unterliegen Substituenten-Einflüssen, die wahrscheinlich auch der *Hammett*'schen Regel folgen. Gewisse Einschränkungen gelten für Substituenten mit Ionenladungen, bei denen die  $\sigma$ -Werte von der Ionenstärke der Lösung abhängig sind<sup>11)</sup>.

*Experimentelles. Vorbereitung der Substanzen:* Die untersuchten Substanzen sind mit Ausnahme von 4-Benzolsulfonamido-salicylsäure bereits bekannt.

Benzolsulfonamid sowie seine p-CH<sub>3</sub>-, p-CH<sub>3</sub>O-, p-Cl-, p-NO<sub>2</sub>- und m-NO<sub>2</sub>-Derivate wurden durch Behandeln der entsprechenden Sulfochloride mit wässrigem Ammoniak hergestellt.

Sulfanilamid und p-Acetylaminobenzolsulfamid waren im Handel erhältliche Substanzen.

Benzolsulfonanilid wurde hergestellt durch Reaktion von 1 Mol Benzolsulfochlorid mit 2,2 Molen Anilin in Eisessig-Lösung<sup>12)</sup>. Dabei diente das 2. Mol Anilin zur Neutralisation des entstehenden HCl. Nach der gleichen Methode wurden in der Reihe X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—X' die Verbindungen mit X = H, X' = p-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>, p-Cl, p-CH<sub>3</sub>, p-CH<sub>3</sub>O und p-CH<sub>3</sub>CO sowie diejenigen mit X' = H, X = p-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>, p-Cl, p-CH<sub>3</sub>, p-CH<sub>3</sub>O und p-CH<sub>3</sub>CONH erhalten.

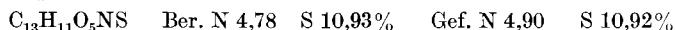
p-Methoxybenzolsulfochlorid wurde durch Reaktion von Anisol mit Chlorsulfonsäure in Chloroform gewonnen<sup>13)</sup>.

p-Aminobenzolsulfonanilid wurde durch saure Hydrolyse von p-Acetylaminobenzolsulfonanilid hergestellt, N-Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin dagegen durch Reduktion von N-Benzolsulfonyl-p-nitroanilid mit SnCl<sub>2</sub> in einer Mischung von konz. wäss. Salzsäure und Eisessig bei 50°.

4-Benzolsulfonamido-benzoesäure wurde aus p-Aminobenzoesäure und Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung erhalten<sup>14)</sup>.

Alle für die Messungen verwendeten Substanzen waren mindestens 3mal (meist 4—5mal) aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert und durch Mikroanalyse (C, H, N, S) sowie durch Smp.-Bestimmung kontrolliert.

4-Benzolsulfonamido-salicylsäure<sup>15)</sup> wurde durch Umsatz von Natrium-p-aminosalicylat mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung bei 40° gewonnen. Die nach Ansäuern mit 10-proz. Perchlorsäure ausfallende Substanz wurde 3mal aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Smp. 204° unter Zers.



*Durchführung der Messungen:* Die etwas besser wasserlöslichen Substanzen wurden in einem geringen Natronlaugeüberschuss (carbonatfrei) gelöst und nach der früher be-

<sup>11)</sup> H. Zollinger, *Helv.* **36**, 1714 (1953).

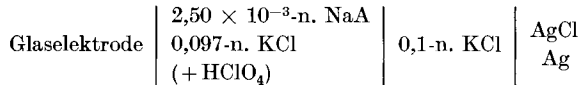
<sup>12)</sup> R. G. Shepherd, *J. org. Chemistry* **12**, 275 (1947).

<sup>13)</sup> E. H. Huntress & F. H. Carten, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 603 (1940).

<sup>14)</sup> G. Schroeter, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 1615 (1907).

<sup>15)</sup> Dargestellt von Herrn H. Widler in der Wissenschaftlichen Abteilung der *CILAG Aktiengesellschaft*, dem der Autor für die Überlassung einer Probe bestens dankt.

schriebenen Methode<sup>16)</sup> in der folgenden galvanischen Kette mit 0,1-n. Perchlorsäure potentiometrisch titriert:



Als Messinstrument diente ein „Radiometer“-pH-Meter. Bei pH-Werten oberhalb 9,8 musste eine durch die Na<sup>+</sup>-Konzentration der Lösung gegebene Korrektur angebracht werden, die jedoch nie 0,04 pH-Einheiten überstieg. Ihr Betrag wurde aus dem mit der Glaselektrode gelieferten Diagramm abgelesen.

Auf diese Weise wurden die Aciditätskonstanten von den substituierten Benzolsulfonamiden und von N-Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin sowie von den Mono-Na-Salzen von 4-Benzolsulfonamido-benzoesäure und 4-Benzolsulfonamido-salicylsäure bestimmt.

Die Benzolsulfonanilide waren abgesehen von den erwähnten Ausnahmen zu weniger als 1/1000-m. wasserlöslich. Ihre Aciditätskonstanten wurden mit Hilfe spektrophotometrischer Messungen in Lösungen sehr kleiner Konzentration, die Puffer und KCl enthielten, bestimmt. Es seien einige Beispiele zur Zusammensetzung dieser Lösungen gegeben:

- |  |   |   |
|--|---|---|
| 1. 0,001-n. HCl, 0,1-n. KCl . . . . .  | } | ca. 10 <sup>-4</sup> -n.<br>subst. Benzolsulfonanilid |
| 2. 0,002-n. NaOH, 0,1-n. KCl . . . . .   |   |   |
| 3. 0,002-m. KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 0,006-m. Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 0,080-n. KCl . . . . . |   |   |
| 4. 0,002-m. Triäthanolamin,<br>0,002-m. Triäthanolamin-HCl, 0,098-n. KCl . . . . .                               |   |   |
| 5. 0,008-m. NaHCO <sub>3</sub> , 0,002-m. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,086-n. KCl . . . . .               |   |   |

Durch Vergleich der Spektren in den Pufferlösungen mit denjenigen in Gegenwart von HCl und in Gegenwart von NaOH ergaben sich (wie in einer früheren Arbeit gezeigt<sup>17)</sup>) die Neutralisationsverhältnisse [A<sup>-</sup>]/[HA].

Die pH-Werte der Pufferlösungen wurden in der oben beschriebenen Messkette bestimmt.

Die Resultate für die pK-Werte der Substanzen sind aus der Tab. 1 zu ersehen. In den Fig. 1 und 2 ist für die drei Substanzreihen pK in Abhängigkeit von der Substituenten-Konstante  $\sigma$  graphisch dargestellt. Die *Hammitt'sche* Regel ist in allen drei Fällen sehr gut erfüllt, wenn man die Punkte für p-NH<sub>2</sub> nicht berücksichtigt.

**Tabelle 1.**  
pK-Werte bei 20° und  $\mu = 0,1$ .

Substituent X	X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -X
H . . . . .	10,00	8,31	8,31
p-CH <sub>3</sub> . . . . .	10,17	8,46	8,64
p-CH <sub>3</sub> O . . . . .	10,22	8,66	8,70
p-Cl . . . . .	9,77	7,98	7,93
p-NO <sub>2</sub> . . . . .	9,14	7,415	6,20
m-NO <sub>2</sub> . . . . .	9,195	7,50	6,94
p-NH <sub>2</sub> . . . . .	10,575	8,89	9,05
p-CH <sub>3</sub> CONH . . . . .	10,02	—	—
p-COCH <sub>3</sub> . . . . .	—	—	6,94
p-COO <sup>-</sup> . . . . .	—	—	7,75
m-OH, p-COO <sup>-</sup> . . . . .	—	—	7,61

<sup>16)</sup> G. Schwarzenbach, A. Willi & R. O. Bach, Helv. **30**, 1303 (1947).

<sup>17)</sup> A. V. Willi, Helv. **37**, 602 (1954).

Die Reihe der Benzolsulfonamide und die Reihe der an der S-Seite substituierten Benzolsulfonanilide (Fig. 1) haben sehr nahe beieinanderliegende  $\rho$ -Werte, nämlich 1,06<sub>3</sub> und 1,15<sub>9</sub>.

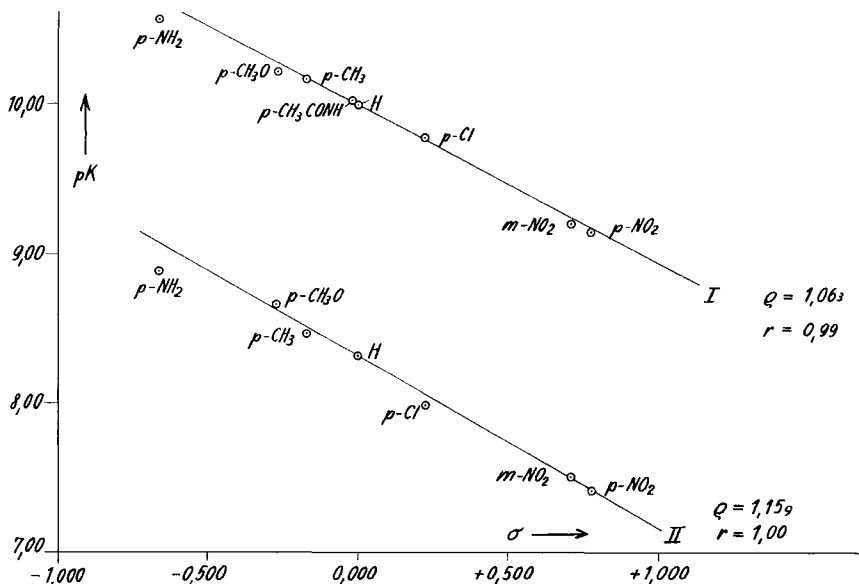


Fig. 1.

$pK$  in Abhängigkeit von Hammett's  $\sigma$ -Werten für  $X-C_6H_4SO_2NH_2$  (I) und  $X-C_6H_4SO_2NHC_6H_5$  (II).

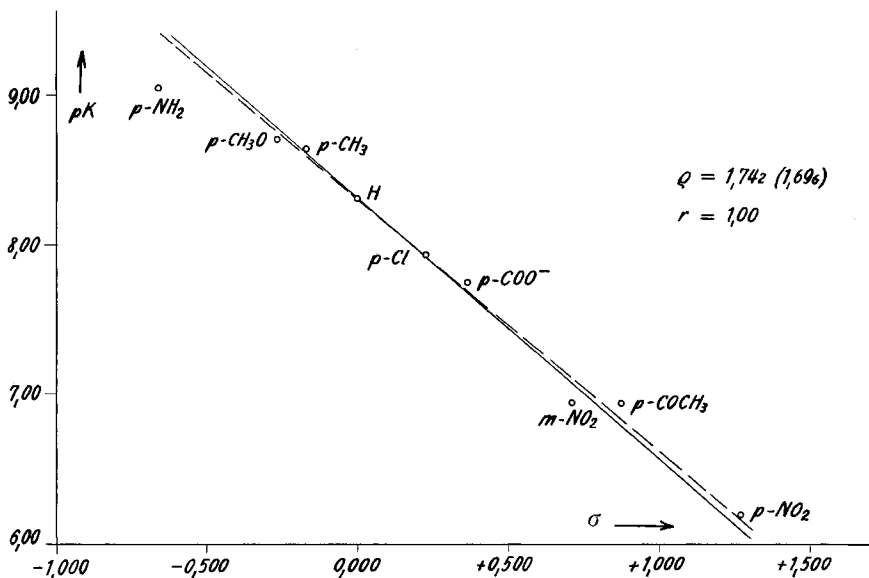


Fig. 2.

$pK$  in Abhängigkeit von Hammett's  $\sigma$ -Werten für  $C_6H_5SO_2NHC_6H_4-X$ .

Zur Berechnung der  $\rho$ -Werte wurde die Methode der kleinsten Quadrate angewandt. Entsprechend der Prozedur in der Zusammenfassung von *Jaffé*<sup>18)</sup> wurden dabei nur Werte für die Substituenten benutzt, deren  $\sigma$ -Werte schon in der Arbeit von *Hammitt* angegeben sind. Hier sind ausserdem auch die Werte für die mit p-NH<sub>2</sub> und p-CH<sub>3</sub>CO substituierten Verbindungen weggelassen, da die zugehörigen  $\sigma$ -Werte unsicher zu sein scheinen.

Bei den am Ring der N-Seite substituierten Benzolsulfonaniliden (Fig. 2) sind interessanterweise für p-NO<sub>2</sub> und für p-CH<sub>3</sub>CO die  $\sigma^*$ -Werte einzusetzen, d. h. diejenigen Substituenten-Konstanten, die für Reaktionen von Phenolen oder Anilinen anzuwenden sind. Also ist durch Anhängen der Benzolsulfonyl-Gruppe an das Anilin die mesomere Wechselwirkung des Elektronenpaares am N mit dem aromatischen Ring und mit Substituenten in para-Stellung nicht unterdrückt<sup>18)</sup>.

Der Wert für m-NO<sub>2</sub> weicht in dieser Reihe etwas stärker von der mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate erhaltenen Geraden ab. Die ausgezogene Linie ( $\rho = 1,74_2$ ) berücksichtigt auch die m-NO<sub>2</sub>-Gruppe, die gestrichelte Linie berücksichtigt diese nicht ( $\rho = 1,69_6$ ).

Die in allen drei Reihen beobachteten Abweichungen der Werte für p-NH<sub>2</sub> weisen darauf hin, dass man vielleicht auch im Falle basisifizierender Substituenten eine Unterteilung in  $\sigma$  und  $\sigma^*$  durchführen sollte, was bereits mehrfach vorgeschlagen worden ist<sup>19)</sup>. Die von *Hammitt* gegebene Zahl,  $\sigma = -0,660^2$ ), sollte dann näher bei  $\sigma^*$  liegen.

Der Einfluss der p-COO-Gruppe, die hier acidifizierend wirkt, ist bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden<sup>20)</sup>.

#### Der Wirkungsmechanismus der Substituenten-Einflüsse.

Die einfache Form der *Hammitt*'schen Regel und die Konstanz der  $\sigma$ -Werte innerhalb weiter Grenzen führte zu der Vermutung, dass dabei der elektrostatische Feldeffekt die Hauptrolle spielt<sup>21)</sup>), während durch das Elektronensystem der Molekel fortgepflanzte induktive und mesomere Effekte<sup>21)</sup> die beobachteten Abweichungen von der exakten Gültigkeit von Gleichung (1) verursachen. Ein beträchtlicher Feldeffekt muss ja auf Grund der Gesetze der Elektrostatik vorhanden sein. Die Additivität der Dipolmomente und der Molrefraktionen<sup>22)</sup> am aromatischen Ring lässt es andererseits zunächst fraglich erscheinen, ob bei Abwesenheit von Mesomerie überhaupt bedeutende Elektronenverschiebungen stattfinden, die zu induktiven Effekten führen können.

In neueren Arbeiten wird die Wirkung von Substituenten meist durch den induktiven und den mesomeren Effekt erklärt, wobei bisweilen der Feldeffekt entweder als vernachlässigbar betrachtet oder als zum induktiven Effekt gehörig<sup>19)</sup> angesehen wird. Jedoch weist

<sup>18)</sup> Siehe hierzu: *H. H. Jaffé*, *Chemical Reviews* **53**, 225—226 (1953).

<sup>19)</sup> Z. B.: *H. H. Jaffé*, *Chemical Reviews* **53**, 228 (1953).

<sup>20)</sup> *A. V. Willi & J. F. Stocker*, *Helv.* **38**, 1279 (1955).

<sup>21)</sup> *C. K. Ingold*, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca N. Y., 1953, S. 61 f.

<sup>22)</sup> *C. Curran & F. M. Palermi*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3733 (1951).

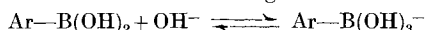
*Ingold* ausdrücklich auf den Unterschied zwischen Feldeffekt und induktivem Effekt hin<sup>23</sup>). *Roberts* konnte durch Vergleich der 4-substituierten Bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carbonsäuren mit den substituierten Benzoesäuren zeigen, dass der Feldeffekt eine bedeutende Rolle spielen muss<sup>24</sup>).

Hier soll nun versucht werden, durch Vergleich experimentell gefundener  $\rho$ -Werte Aussagen über die relativen Beiträge des Feldeffektes und der elektronischen Effekte zum Gesamt-Effekt der Substituenten zu machen. Die  $\rho$ -Werte der Tab. 2 gelten für eine Temperatur zwischen 20° und 25° und Wasser oder eine Mischung mit Wasser als Lösungsmittel. Es werden nur bimolekulare Reaktionen von einfach geladenen Ionen mit solchen aromatischen Verbindungen betrachtet, in denen der Weg längs der Seitenkette vom Ring zum reagierenden Atom nicht über Doppelbindungen führt. Dementsprechend sollen die aus diesen Daten gezogenen Folgerungen zunächst nur auf solche Reaktionen Anwendung finden, die den erwähnten Bedingungen genügen. (Beispiele mit Doppelbindungen in der Seitenkette wurden von *Jaffe*<sup>10</sup>) diskutiert.)

Sofern der Feldeffekt allein massgebend wäre, müsste  $\rho$  bei Konstanthaltung von Temperatur und Lösungsmittel im wesentlichen durch die räumliche Lage und den Abstand des reagierenden Atoms zum Substituenten bestimmt sein, wobei noch die Form der Molekel eine Rolle spielt, da diese den Wert der effektiven Dielektrizitätskonstante beeinflusst<sup>8</sup>). Es ist nicht unbedingt Proportionalität zu  $1/d^2$  zu erwarten, weil die effektive Dielektrizitätskonstante je nach Länge der Seitenkette verschieden sein kann<sup>25</sup>).

Nach Tab. 2 liegen die  $\rho$ -Werte zwischen 1,7 und 2,8, wenn das reagierende Atom direkt an den aromatischen Kern gebunden ist (Reaktion am 1. Atom einer Seitenkette). Ist dagegen das reagierende Atom durch ein anderes vom Ring getrennt (Reaktion am 2. Atom einer Seitenkette), dann sind abgesehen von 2 Ausnahmen die  $\rho$ -Werte bei  $1,00 \pm 16\%$ .

Was die Ionisation der Benzolborsäuren anbetrifft, so ist der  $\rho$ -Wert von 2,15 höher als für eine Reaktion am 2. Atom einer Seitenkette zu erwarten. Nun sind kürzlich *McDaniel & Brown*<sup>26</sup>) aus ganz anderen Gründen (sterische Ortho-Effekte) zu dem Schluss gekommen, dass die Reaktion in Wirklichkeit folgendermassen zu formulieren ist:



Der  $\rho$ -Wert liegt dann auch in der für Reaktionen am 1. Atom einer Seitenkette zu erwartenden Grössenordnung.

(*Jaffé* erklärte dagegen den hohen  $\rho$ -Wert für die Ionisation der Benzolborsäuren durch die hohe Polarisierbarkeit des  $\text{B}^{-5}$ -Ions<sup>27</sup>.)

<sup>23</sup>) *C. K. Ingold*, op. cit.<sup>21</sup>), S. 728 f.

<sup>24</sup>) *J. D. Roberts & W. T. Moreland jr.*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2167 (1953).

<sup>25</sup>) Der Einfluss von Ionenladungen auf die Acidität aliphatischer Säuren ist auch nicht proportional  $1/d$ . *G. Schwarzenbach*, Z. physikal. Chem. **176**, 142 (1936).

<sup>26</sup>) *D. H. McDaniel & H. C. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3759 (1955).

<sup>27</sup>) *H. H. Jaffé, L. D. Freedman & G. O. Doak*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2209 (1953).

Die gute Konstanz der  $\rho$ -Werte für Reaktionen am 2. Atom einer Seitenkette spricht für den Feldeffekt als den bei weitem wichtigsten Übermittler der Wirkung von Substituenten, doch erfüllen damit die experimentellen Daten nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Richtigkeit dieser Hypothese. Wir wissen nämlich nicht, ob die Fortpflanzung von Änderungen der Elektronendichte durch einfach gebundene Atomketten nicht auch innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von deren chemischer Natur sein kann.

**Tabelle 2.**  
 $\rho$ -Werte.

Reaktion	Lösungsmittel	Temp.	$\rho$
$\text{ArNH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_3^+$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	25°	2,767
$\text{ArO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArOH}$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	25°	2,113
$\text{ArO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArOH}$ . . . . .	50-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20°	2,545
$\text{ArS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArSH}$ . . . . .	50-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20°	2,236
$\text{X}-\text{C}_5\text{H}_4\text{NO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{X}-\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH}^+$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	25°	2,088 <sup>28)</sup>
$(\text{ArNSO}_2\text{C}_6\text{H}_5)^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArNHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	20°	1,742
$\text{ArB}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ArB}(\text{OH})_3^-$ . . . . .	25-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25°	2,146
$\text{ArCOOCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{ArCOO}^-$ . . . . .	60-proz. Aceton	25°	2,075
$\text{ArCOO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArCOOH}$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	25°	1,000
$\text{ArCH}_2\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{NH}_3^+$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	25°	0,723
$\text{ArPO}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArPO}(\text{OH})_2$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	25°	0,755
$\text{ArPO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArPO}_2\text{OH}^-$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	25°	0,949
$\text{ArAsO}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArAsO}(\text{OH})_2$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	18—25°	1,050
$\text{ArSeOO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArSeOOH}$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	25°	0,905
$\text{ArSO}_2\text{NH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArSO}_2\text{NH}_2$ . . . . .	$\text{H}_2\text{O}$	20°	1,063
$(\text{ArSO}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ArSO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{O}$	20°	1,159

(Die  $\rho$ -Werte sind — mit Ausnahme der in dieser Arbeit bestimmten — der Zusammenfassung von Jaffé<sup>2)</sup> entnommen.)

Die grosse Schwankungsbreite der  $\rho$ -Werte für Reaktionen am 1. Atom einer Seitenkette weist auf das Vorhandensein beträchtlicher elektronischer Effekte hin, die beim Anilin und beim Phenolat-Ion bedeutender sind als beim Benzolsulfonanilid-Anion. Diese Erscheinung ist offensichtlich durch die unmittelbare Nachbarschaft zum aromatischen Ring bedingt.

Der Ersatz von H durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  am N des Benzolsulfonamids erniedrigt den pK nur um 1,7 Einheiten, während die gleiche Substitution am Wasser oder am Ammonium-Ion eine Verschiebung um 4–5 Einheiten bewirkt. Ist der Einfluss des aromatischen Ringes auf die Elektronendichte am reagierenden Atom klein, dann kann verständlicherweise auch ein Substituent am Ring keinen allzu grossen

<sup>28)</sup> H. H. Jaffé & G. O. Doak, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4441 (1955).

induktiven oder mesomeren Effekt ausüben, dementsprechend ist für die Benzolsulfonanilide ein kleinerer  $\rho$ -Wert zu erwarten.

Weiterhin lässt sich jetzt der Schluss ziehen, dass die *Hammett*'sche Regel auch dann mit der gleichen Genauigkeit gültig ist, wenn die Substituenten-Effekte zu einem grossen Teil durch Elektronenverschiebungen fortgeleitet werden.

Das führt zu der Vermutung, dass auch bei Reaktionen am 2. Atom einer Seitenkette neben dem Feldeffekt noch elektronische Effekte eine Rolle spielen, deren Schwankungen von Reaktion zu Reaktion kleiner sind als im oben diskutierten Fall und sich zudem neben dem weniger stark mit der Entfernung abgesunkenen, konstanten Feldeffekt nicht allzu sehr bemerkbar machen. Liegt dagegen besonders schlechte Leitfähigkeit für Elektronenverschiebungen vor, wie bei den Benzylaminen und anscheinend auch bei den Benzolphosphonsäuren<sup>27</sup>), dann ist der  $\rho$ -Wert deutlich niedriger (Tab. 2), was die erwähnte Annahme bestätigt.

Im ganzen zeigen diese Betrachtungen, dass der Einfluss eines Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Seitenketten aromatischer Verbindungen sowohl durch elektrostatische Feldeffekte als auch durch Elektronenverschiebungs-Effekte zustande kommt und dass gewöhnlich weder die einen noch die anderen vernachlässigt werden dürfen.

Der Autor dankt Dr. *H. H. Jaffé*, University of Cincinnati, Ohio, für eine anregende briefliche Diskussion.

Ferner dankt er der *CILAG Aktiengesellschaft* für die Erlaubnis zur Veröffentlichung sowie Herrn Dr. *H. Martin* und Herrn Dr. *C. Richter* für ihr Interesse an dieser Arbeit. Die sorgfältige experimentelle Mitarbeit von Herrn *Walter Meier* sowie die Ausführung der Mikroanalysen durch Herrn *W. Pfirter* seien hier anerkannt.

#### SUMMARY.

Acidity constants at 20° and the ionic strength  $\mu = 0,1$  were determined for substituted benzenesulfonamides and two series of substituted benzenesulfonanilides.

pK values are plotted versus *Hammett's*  $\sigma$  constants and  $\rho$  values are calculated.  $\rho = 1,06$  is obtained for benzenesulfonamides,  $\rho = 1,16$  for benzenesulfonanilides substituted on the S side, and  $\rho = 1,74$  for benzenesulfonanilides substituted on the N side. In the latter series,  $\sigma^*$  values must be applied for p-NO<sub>2</sub> and p-CH<sub>3</sub>CO.

$\rho$  values found in this work are compared with those for other reactions, and they are discussed in terms of electrostatic field effects, inductive and mesomeric effects. It is concluded that direct field effects and electronic effects transmitted through the atom chain equally contribute to the free energy change caused by a substituent.

Wissenschaftliche Abteilung der *CILAG Aktiengesellschaft*,  
Schaffhausen.