

## 215. Feldeffekte und nichtelektrostatische polare Effekte von Substituenten auf die Basizität von Phenolat-Ion, Anilin und N,N-Dimethylanilin

von A. V. Willi.

(13. IX. 57.)

Die bei der Reaktion eines solvatisierten Wasserstoffions mit einer Base auftretende Änderung der Freien Energie setzt sich zusammen aus der Arbeit zur Ablösung des Protons von seiner Solvathülle, aus der Änderung der elektrostatischen Energie bei Annäherung des Protons an die Base, aus der Freien Energie zur Bildung der kovalenten Bindung und aus der Arbeit, die zur Umlagerung der Solvathülle der Base in diejenige ihrer korrespondierenden Säure notwendig ist. Eine Änderung des Lösungsmittels beeinflusst die Werte für die Solvationsenergien, von denen die Affinität des Lösungsmittels zum Proton am wichtigsten ist, und verändert ausserdem den von der Dielektrizitätskonstante abhängigen elektrostatischen Energie-Anteil.

Wesentlich einfacher werden die Verhältnisse, wenn man die Übertragung eines Protons von einer gelösten Base auf eine andere betrachtet, die sich von der ersteren nur durch das Vorhandensein eines Substituenten am aromatischen Ring unterscheidet. Ein Mass für die Änderung der Freien Energie bei einem solchen Vorgang ist der Logarithmus der relativen Ionisationskonstante, bezogen auf die unsubstituierte Verbindung:

$$-\Delta G = 2,3 RT \log K_{\text{rel}} = 2,3 RT \log (K/K_{\text{unsubst.}}). \quad (1)$$

Die Basizität des Lösungsmittels spielt nun keine Rolle mehr, und man darf annehmen, dass sich die Arbeiten zur Umlagerung der Solvathüllen der substituierten und unsubstituierten Verbindungen gegenseitig wegheben (oder sich wenigstens bei Änderung des Lösungsmittels gleichsinnig verschieben).  $\Delta G$  besteht dann noch aus einem elektrostatischen Anteil – gegeben durch die Einwirkung des elektrischen Feldes des Substituenten auf das Proton – und aus der Differenz der Energien für die kovalenten Bindungen Proton-Base, die durch die Anwesenheit des aromatischen Substituenten verursacht wird. Es gilt dann die Gleichung:

$$\log K_{\text{rel}} = \frac{A}{D_e} + V_n = \left[ \frac{z \cdot e_0^2}{r} + e_0 \sum \frac{\mu_1 \cos \vartheta_1}{r_1^2} \right] \frac{1}{2,3 kT D_e} + V_n. \quad (2)$$

$z$  gibt die Anzahl der Einheitsladungen des Substituenten an. Die  $\mu_1$  sind die bei Einführung des Substituenten in die Molekel neu hinzukommenden Dipolmomente.  $D_e$  ist

<sup>1)</sup> W. F. K. Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc. **140**, 440 (1933).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach & H. Egli, Helv. **17**, 1176, 1183 (1934).

die effektive Dielektrizitätskonstante; sie ist vom Lösungsmittel und von der Molekel abhängig, die den Substituenten trägt.  $V_n$  ist der nichtelektrostatische Anteil des Substituenteneffektes.

Gleichung (2) ist in verschiedenen Formen von *Wynne-Jones*<sup>1)</sup> und von *Schwarzenbach & Egli*<sup>2)</sup> abgeleitet und geprüft worden. Weitere experimentelle Beispiele für die lineare Beziehung zwischen  $\log K_{rel}$  und dem reziproken Wert der Dielektrizitätskonstanten  $D$  des Lösungsmittels lieferten die Arbeiten von *Minnick & Kilpatrick*<sup>3)</sup> über pK-Werte in Wasser, in Methanol und in Äthanol. Auf die Brauchbarkeit von Gleichung (2) zur Unterscheidung zwischen elektrostatischen und nichtelektrostatischen Substituenteneffekten wurde von allen genannten Autoren hingewiesen.

Von dieser Möglichkeit wurde aber kaum noch Gebrauch gemacht, nachdem wenige Jahre später *Kirkwood & Westheimer*<sup>4)</sup> ihre Methode zur theoretischen Berechnung der elektrostatischen Feldeffekte veröffentlicht hatten. Bei geeigneter Wahl von  $D_1$ , der inneren Dielektrizitätskonstante der organischen Molekel, konnte meist recht gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten für  $\log K_{rel}$  erhalten werden<sup>5)6)7)</sup>. Abweichungen liessen sich zwanglos durch mesomere Effekte erklären. Abgesehen von diesen schrieb man also den ganzen Substituenteneffekt dem Feldeffekt zu.

Weiterhin wurden bald auch Beispiele gefunden, in denen kein linearer Zusammenhang zwischen  $\log K_{rel}$  und  $1/D$  besteht<sup>7)8)9)</sup>.

I. Wir möchten hier versuchen zu zeigen, dass auch in solchen Fällen die Änderung von  $\log K_{rel}$  mit  $1/D$  als relatives Mass für den Feldeffekt betrachtet werden kann, und ferner, dass auch bei Abwesenheit von Mesomerie der experimentelle Substituenteneffekt nicht allein durch den Feldeffekt bestimmt ist.

Für den Unterschied der  $\log K_{rel}$ -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln erhält man durch Differentiation von Gleichung (2) nach  $1/D$ :

$$\Delta \log K_{rel} = A \cdot \frac{\partial(1/D_e)}{\partial(1/D)} \cdot \Delta(1/D). \quad (3)$$

Zur Abkürzung setzen wir:

$$\frac{\partial(1/D_e)}{\partial(1/D)} = d.$$

Wenn  $d$  konstant bleibt, dann ist  $\log K_{rel}$  eine lineare Funktion von  $1/D$ , die *Wynne-Jones*-Beziehung im engeren Sinne ist also er-

<sup>3)</sup> *L. J. Minnick & M. Kilpatrick*, J. phys. & Coll. Chemistry. **43**, 259 (1939).

<sup>4)</sup> *J. G. Kirkwood & F. H. Westheimer*, J. chem. Phys. **6**, 506, 513 (1938).

<sup>5)</sup> *J. N. Sarmousakis*, J. chem. Phys. **12**, 277 (1944).

<sup>6)</sup> *C. M. Judson & M. Kilpatrick*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3110, 3115 (1949).

<sup>7)</sup> *M. Kilpatrick & C. A. Arenberg*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3812 (1953).

<sup>8)</sup> *J. C. James & J. G. Knox*, Trans. Faraday Soc. **46**, 254 (1950).

<sup>9)</sup> *L. A. Wooten & L. P. Hammett*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2289 (1935); *R. B. Mason & M. Kilpatrick*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 572 (1937).

füllt. Im Allgemeinfall wird jedoch  $d$  auch eine Funktion von  $1/D$  sein<sup>10)</sup>, und die graphische Darstellung von  $\log K_{\text{rel}}$  in Abhängigkeit von  $1/D$  muss gekrümmte Kurven ergeben. Gleichung (3) gilt dann mit einem  $d$ -Wert an einer bestimmten Stelle innerhalb des betrachteten Intervalles  $\Delta(1/D)$ .  $d$  bleibt also konstant, wenn die Funktion für seine Abhängigkeit von  $1/D$  gleich bleibt, und wenn man immer das gleiche Intervall betrachtet. Der Quotient  $\Delta \log K_{\text{rel}}/\Delta(1/D)$  muss dann dem Feldeffekt proportional sein, nur ist der Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors unbekannt.

II. Wir haben kürzlich relative Ionisationskonstanten von subst. N,N-Dimethylanilinen in 3 Lösungsmitteln bestimmt<sup>11)</sup>. So stehen jetzt zusammen mit den Phenolen<sup>2)12)</sup>, Thiophenolen<sup>2)12)</sup> und Anilinen<sup>7)</sup> derartige Werte für 4 Reihen von Verbindungen mit einer direkt an den aromatischen Ring gebundenen basischen Gruppe zur Verfügung. Diese sollen im folgenden gemeinsam diskutiert werden.

In den Tab. 1 und 2 sind von verschiedenen Autoren erhaltene Werte für  $\log K_{\text{rel}}$  zusammengestellt. Weitere Daten für subst. Phenole und Thiophenole ergeben sich aus den Differenzen der in der Tab. von *Schwarzenbach & Rudin*<sup>13)</sup> angeführten pK-Werte. Für subst. Aniline finden sich in der Arbeit von *Kilpatrick & Arenberg* weitere Zahlen für  $K_{\text{rel}}$ <sup>14)</sup>. Daten für subst. Dimethylaniline sind in der vorhergehenden Arbeit zusammengefasst<sup>11)</sup>.

**Tabelle 1.**

$\log K_{\text{rel}}$  für subst. Phenole und Thiophenole.

Substituent	Phenole			Thiophenole	
	in Wasser	in 49-proz. Äthanol <sup>13)</sup>	in 95-proz. Äthanol <sup>13)</sup>	in 49-proz. Äthanol <sup>13)</sup>	in 95-proz. Äthanol <sup>13)</sup>
p-Cl	+0,57 <sup>6)</sup>	+0,68	+0,88	+0,72	+0,87
m-Cl	+0,93 <sup>6)</sup>	+1,11	+1,22	+0,93	+1,15
o-Cl	+1,47 <sup>6)</sup>	+1,33	+1,35		
o-Br	+1,53 <sup>6)</sup>	+1,39	+1,38		
p-Me		-0,33	-0,33	-0,29	-0,38
p-COO <sup>-</sup>	+0,58 <sup>15)</sup>	+0,26	-0,8	-0,07	-0,8
m-COO <sup>-</sup>	-0,05 <sup>15)</sup>	-0,24	-1,0	-0,29	-0,93

<sup>10)</sup> Das trifft zu für die bei *Westheimer & Kirkwood*<sup>4)</sup>, S. 514, angegebene Gleichung.

<sup>11)</sup> *A. V. Willi*, *Helv.* **40**, 2019 (1957).

<sup>12)</sup> *G. Schwarzenbach & E. Rudin*, *Helv.* **22**, 360 (1939). Dort wurde zur Diskussion der Substituenteneffekte eine andere Art der Darstellung gewählt als hier.

<sup>13)</sup> Ref. <sup>12)</sup>, S. 364.

<sup>14)</sup> Ref. <sup>7)</sup>, S. 3815.

<sup>15)</sup> *A. V. Willi & J. F. Stocker*, *Helv.* **38**, 1279 (1955). Die für die Ionenstärke  $\mu = 0,1$  gültigen pK<sub>2</sub>-Werte der Hydroxybenzoesäuren wurden zunächst mit Hilfe der *Debye-Hückel*-Korrektur  $2 A \sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) = 0,24$  auf  $\mu = 0$  umgerechnet.

Bei p-Toluidin, p-Chloranilin und m-Nitroanilin (Tab. 2) ändert sich  $\log K_{rel}$  kontinuierlich mit  $1/D$ , gleichgültig ob die Substanzen in Wasser-Dioxan-Mischungen oder in Methanol bzw. Äthanol gelöst sind. Obwohl sich Abweichungen vom linearen Verhalten zeigen, machen sich also spezifische Solvatationswirkungen kaum bemerkbar. Damit sollte die wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (2) und (3) erfüllt sein.

**Tabelle 2.**  
 $\log K_{rel}$  für subst. Aniline.

Substituent	in Wasser	in 20-proz. Dioxan	in 45-proz. Dioxan	in Methanol <sup>7)</sup>	in Äthanol <sup>7)</sup>
p-Me	-0,50 <sup>7)</sup> -0,49 <sup>8)</sup> -0,48 <sup>16)</sup>	-0,48 <sup>8)</sup> -0,48 <sup>16)</sup>	-0,53 <sup>8)</sup> -0,53 <sup>16)</sup>	-0,54	
p-MeO	-0,68 <sup>16)</sup>		-0,86 <sup>16)</sup>		
p-Cl	+0,77 <sup>7)</sup> +0,62 <sup>8)</sup> +0,64 <sup>17)</sup>	+0,79 <sup>7)</sup>	+0,93 <sup>8)</sup>	+1,00	+1,07
m-Cl	+1,26 <sup>7)</sup>			+1,53	+1,55
o-Cl	+1,96 <sup>7)</sup>			+2,40	+2,43
m-NO <sub>2</sub>	+2,13 <sup>7)</sup> +2,02 <sup>8)</sup> +2,11 <sup>17)</sup>	+2,36 <sup>8)</sup>	+2,57 <sup>8)</sup>	+2,91	+3,24
1/D	0,0127	0,0164	0,0260	0,0317	0,0412

In Fig. 1 ist  $\log K_{rel}$  als Funktion von  $1/D$  für einige subst. Phenole aufgetragen. Entsprechende graphische Darstellungen finden sich für subst. Aniline bei *Kilpatrick & Arenberg*<sup>7)</sup> und für subst. N,N-Dimethylaniline in der vorhergehenden Arbeit<sup>11)</sup>. Die Steigungen der Kurven entsprechen überall nach Vorzeichen und Grössenordnung den zu erwartenden Feldeffekten.

Die Schnitte mit der y-Achse dürfen jedoch nicht mit den Summen der induktiven und mesomeren Effekte identifiziert werden, denn bei  $1/D = 0$  ist  $1/D_e$  immer noch von Null verschieden, die Feldeffekte sind also nicht vollständig verschwunden<sup>18)</sup>. Die innere Dielektrizitätskonstante der Molekel,  $D_1$ , übt nämlich immer noch ihren Einfluss aus. Es ist also oft schwer zu entscheiden, ob neben den Feldeffekten überhaupt noch nichtelektrostatische Effekte vorhanden sind. Diese Schwierigkeit tritt bei der Beurteilung der Wirkung der NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppe auf subst. Phenole und Thiophenole auf.

<sup>16)</sup> H. P. Marshall & E. Grunwald, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2000 (1954).

<sup>17)</sup> A. V. Willi & W. Meier, Helv. **39**, 318 (1956).

<sup>18)</sup> Das geht auch aus den Berechnungen von *Sarmousakis*<sup>5)</sup> hervor.

Andererseits kommen aber Beispiele vor, in denen die Grössenordnung oder sogar das Vorzeichen des Achsenabschnittes nicht mit dem durch die Steigung der Kurven angezeigten Feldeffekt in Einklang steht. Das kann man nur durch das Vorhandensein eines weiteren, nichtelektrostatischen Substituenteneinflusses erklären. So haben *Schwarzenbach & Rudin*<sup>12)</sup> auf die Gegensätze zwischen den Wirkungen von  $p\text{-NMe}_3^+$  einerseits und von  $p\text{-NO}_2$ ,  $p\text{-COMe}$  und  $p\text{-COOMe}$  andererseits hingewiesen. In allen diesen Fällen ist  $\log K_{\text{rel}}$  stark positiv, die Änderung mit  $1/D$  ist dagegen bei den zuletztgenannten verhältnismässig klein, da der mesomere Effekt zum Wert für  $\log K_{\text{rel}}$  wesentlich beiträgt.

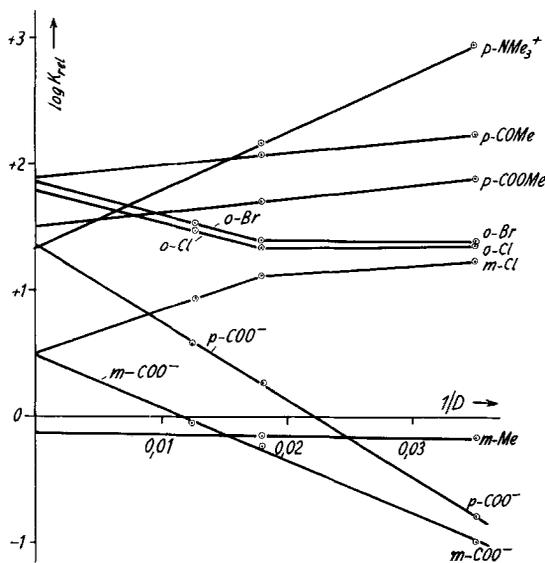


Fig. 1.

$\log K_{\text{rel}}$  in Abhängigkeit von  $1/D$  für subst. Phenole.

Besonders interessant ist der Verlauf von  $\log K_{\text{rel}}$  mit  $1/D$  bei den mit der negativ geladenen Carboxylat-Gruppe subst. Phenolen und Thiophenolen. Dort wo die Prüfung möglich ist, wird die *Wynne-Jones*-Beziehung überraschenderweise gut erfüllt. Obgleich die Geraden fallen, wie auf Grund des Feldeffektes zu erwarten ist, haben die Achsenabschnitte positive Werte. Bei  $p\text{-COO}^-$  kommt hier der acidifizierende mesomere Effekt dieser Gruppe zum Ausdruck. Von der meta-Stellung aus muss  $\text{COO}^-$  offenbar einen sehr deutlichen acidifizierenden induktiven Effekt ausüben, der dem basifizierenden Feldeffekt entgegenwirkt und ihn in wässriger Lösung fast aufhebt. Auf diese besonderen Eigenschaften des Substituenten  $\text{COO}^-$  haben *Willi & Stocker*<sup>15)</sup> hingewiesen. Ein ähnliches Verhalten zeigt offenbar die Gruppe  $\text{SO}_3^-$ <sup>19)</sup>.

<sup>19)</sup> *Hch. Zollinger, W. Büchler & C. Wittwer, Helv. 36, 1711 (1953).*

Auch bei den mit o-Cl und o-Br subst. Phenolen sind die Achsenabschnitte positiv und die Steigungen der Kurven negativ. Man könnte hier einwenden, dass die miteinander verbundenen Punkte ja Daten verschiedener Autoren<sup>6)12)</sup> entnommen sind, die ihre Messungen bei zwei Temperaturen (25° und 20°) durchgeführt haben. Doch ist die gleiche Erscheinung bei der o-Chlorbenzoesäure beobachtet worden, und zwar sowohl von *Minnick & Kilpatrick*<sup>3)</sup> und von *Wooten & Hammett*<sup>9)</sup> in reinen Lösungsmitteln als auch von *Bright & Briscoe*<sup>20)</sup> in Wasser-Alkohol-Mischungen. Negative Werte für  $\Delta \log K_{rel}/\Delta(1/D)$  sind durchaus auf Grund des Feldeffektes zu erwarten, denn in ortho-Stellung ist bei den Phenolen und bei den Benzoesäuren der Dipol der C-Hal-Bindung so gerichtet, dass er das Proton anzieht. Auf diesen Punkt haben kürzlich *Roberts & Carboni*<sup>22)</sup> hingewiesen. Der Gesamteffekt von o-Hal ist trotzdem acidifizierend, weil der durch die Atomkette fortgeleitete induktive Effekt überwiegt.

Beim o-Chloranilin ist  $\Delta \log K_{rel}/\Delta(1/D)$  positiv. Offenbar tritt hier das Proton an die dem Substituenten abgewandte Seite des N-Atoms, vermutlich weil schon in der basischen Form eine H-Brücke zwischen NH<sub>2</sub> und Halogen besteht.

III. Zur Beurteilung der Feldeffekte auf die verschiedenen aromatischen Basen haben wir in Tab. 3 Werte für  $\Delta \log K_{rel}/\Delta(1/D)$  zusammengestellt.

**Tabelle 3.**  
Relative Feldeffekte.

X	$\Delta \log K_{rel}/\Delta(1/D)$			
	X-Ar-S <sup>-</sup>	X-Ar-O <sup>-</sup>	X-Ar-NH <sub>2</sub>	X-Ar-NMe <sub>2</sub>
m-NO <sub>2</sub>			+41	+75
p-Cl	(+ 8,8)	+21	+24	+39
m-Cl	(+12,9)	+34	(+14)	+47
p-Br	(+10)	+36		+53
p-F			(+14)	
p-Me	(- 5,3)	(0)	(- 2)	- 5

Bei den Phenolen sind die Differenzen zwischen den Daten in Wasser und in 49-proz. Äthanol ( $1/D = 0,018$ ) gebildet worden und bei den Dimethylanilinen zwischen den Werten in Wasser und in 20-proz. Dioxan ( $1/D = 0,0164$ ). Die Resultate beider Reihen dürfen ohne weiteres miteinander verglichen werden, da praktisch das gleiche  $1/D$ -Intervall durchlaufen worden ist. Für p-Chloranilin stehen die Werte in Wasser und in 45-proz. Dioxan zur Verfügung. Für die anderen Aniline und für die Thiophenole sind nur die Differenzbildungen zwi-

<sup>20)</sup> W. L. Bright & H. T. Briscoe, J. phys. and Coll. Chemistry **37**, 787 (1933).

<sup>21)</sup> Die Wynne-Jones-Beziehung für die 3 isomeren Chlorbenzoesäuren ist bei L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, New York 1940, S. 82, graphisch dargestellt.

<sup>22)</sup> J. D. Roberts & R. A. Carboni, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5554 (1955).

sehen Wasser und Methanol bzw. zwischen 49-proz. Äthanol und 95-proz. Äthanol möglich. Die erhaltenen Resultate sind daher im Vergleich zu den anderen etwas niedrig. Wir haben sie in Tab. 3 in Klammern gesetzt.

Bei den  $\text{NO}_2$ -, Cl- und Br-subst. Verbindungen nimmt bei gleichbleibendem Substituenten  $\Delta \log K_{\text{rel}}/\Delta(1/D)$  und folglich auch der Feldeffekt in der Reihenfolge Phenolat, Anilin, Dimethylanilin zu. Wir haben das in der vorhergehenden Arbeit<sup>11)</sup> durch das Vorhandensein der Wechselwirkungsmomente (induzierte zusätzliche Dipolmomente) erklärt, die in der gleichen Reihenfolge ansteigen<sup>23)</sup>. Diese Annahme soll hier näher geprüft werden. Zur Beurteilung der elektrostatischen Wirkung des ursprünglichen Dipols  $\mu_{\text{ArX}}$  und des induzierten Dipols  $\mu_{\text{int.}}$  bilden wir die Summe:

$$\Sigma\mu = -\mu_{\text{ArX}} + 4\mu_{\text{int.}}$$

Das Wechselwirkungsmoment wird mit dem Faktor 4 eingesetzt, weil es sich im aromatischen Ring befindet und daher vom angelagerten Proton ca. halb so weit entfernt ist wie der Substituentendipol in para-Stellung. Die graphische Darstellung in Fig. 2 zeigt eine für diese grobe Näherung recht gute Korrelation zwischen  $\Delta \log K_{\text{rel}}/\Delta(1/D)$  und  $\Sigma\mu$  bei einigen para-subst. Verbindungen. Nur der Punkt für p-Nitroanilin fällt aus der Reihe; offenbar ist in unserer Näherung dem schon ziemlich hohen Wechselwirkungsmoment durch die Multiplikation mit 4 zu stark Rechnung getragen worden. So kann der Zusammenhang zwischen Substituenteneffekt und Wechselwirkungsmoment als erwiesen betrachtet werden, besonders da man nun verstehen kann, weshalb p-Br eine stärkere Wirkung hat als p-Cl, die bei den N,N-Dimethylanilinen sogar zu einer kleinen Abweichung von der *Hammett*-schen Regel führt (Fig. 3 der vorhergehenden Arbeit; S. 2028).

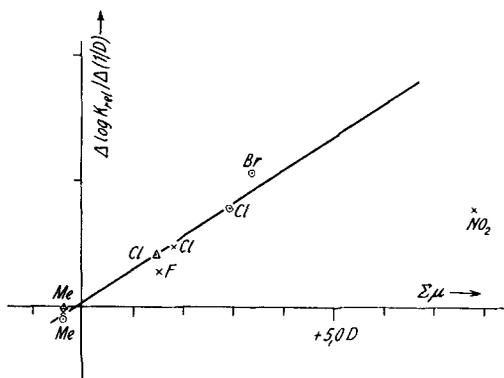


Fig. 2.

Der relative Feldeffekt  $\Delta \log K_{\text{rel}}/\Delta(1/D)$  in Abhängigkeit von  $\Sigma\mu = -\mu_{\text{ArX}} + 4\mu_{\text{int.}}$  für para-subst. Phenolat-Ionen ( $\Delta$ ), Aniline ( $\times$ ) und N,N-Dimethylaniline ( $\circ$ ).

<sup>23)</sup> R. J. B. Mardsen & L. E. Sutton, J. chem. Soc. 1936, 599.

Somit steht uns ein relatives Mass für den Feldeffekt zur Verfügung, doch absolute Werte können wir immer noch nicht angeben. In Fig. 3 ist für gleichbleibende Substituenten der experimentelle Substituenteneffekt in Abhängigkeit vom relativen Feldeffekt, gemessen durch  $\Delta \log K_{rel}/\Delta(1/D)$ , aufgetragen. Die Extrapolationen auf den Feldeffekt null zeigen, dass in allen 3 Beispielen (p-Cl, m-Cl und m-NO<sub>2</sub>) neben den Feldeffekten beträchtliche nichtelektrostatische Effekte vorhanden sein müssen. Es darf hier nicht der Schluss gezogen werden, dass die letzteren in jeder Reihe konstant bleiben, sondern es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass sie vom Thiophenolat und Phenolat zum Dimethylanilin zunehmen. Die Achsenabschnitte geben also nur untere Grenzen an. Doch sollte den Zahlenwerten aus dieser graphischen Darstellung nicht zu viel Bedeutung beigemessen werden. Der Hauptzweck von Fig. 3 ist ein weiterer Hinweis auf die Wichtigkeit der induktiven Effekte, die von den Feldeffekten in ihrer Art wesentlich verschieden sind.

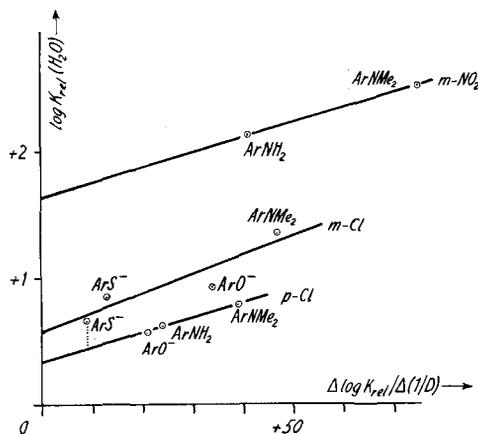


Fig. 3.

Der gesamte Substituenteneffekt  $\log K_{rel}$  (in Wasser) in Abhängigkeit vom relativen Feldeffekt  $\Delta \log K_{rel}/\Delta(1/D)$  bei gleichbleibendem Substituenten und Variation der basischen Gruppe.

Auf Grund der Feststellungen in dieser Arbeit sollten bei Versuchen einer theoretischen Berechnung der Feldeffekte – z. B. mit Hilfe der *Kirkwood-Westheimer*-Theorie – die folgenden Punkte beachtet werden:

1. Die Wechselwirkungsmomente sind zu berücksichtigen.
2.  $D_1$  darf nicht zu klein gewählt werden, damit kein zu hohes Resultat erhalten wird, denn der Feldeffekt von Dipol-Substituenten ist meist wesentlich kleiner als der gesamte Substituenteneffekt.
3. Der Krümmung der Kurven für  $\log K_{rel}$  in Abhängigkeit von  $1/D$  ist in irgendeiner Weise Rechnung zu tragen. So könnte man die

Gleichungen von *Kirkwood & Westheimer* in ihrer ausgedehnteren Form anwenden, in der (im Gegensatz zur Vereinfachung von *Sarmousakis*)  $1/D_e$  nicht linear von  $1/D$  abhängt.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Berücksichtigung einer Lösungsmittelabhängigkeit der induzierten Wechselwirkungsmomente<sup>24</sup>). Dabei dürfte es sich kaum noch um eine direkte Funktion von  $1/D$  handeln. Vor allem stehen keine Daten zur Verfügung, da Dipolmomente in hydroxylichen Lösungsmitteln schwer zu messen sind.

Es scheint so, als ob man bei den in dieser Arbeit diskutierten Systemen an die Grenze der theoretischen Möglichkeiten gelangt ist, die ein verhältnismässig einfaches Modell zu bieten vermag.

#### SUMMARY.

The dependence of the logarithm of the relative ionisation constant,  $\log K_{\text{rel}} = \log(K/K_{\text{unsubst.}})$ , on the reciprocal of the dielectric constant (*Wynne-Jones* relation) is discussed for various substituted phenols, thiophenols, anilines and N,N-dimethyl-anilines. Although the plots deviate from linearity, the slopes,  $\Delta \log K_{\text{rel}}/\Delta(1/D)$ , may be considered as proportional to the field effect of the substituent.  $\log K_{\text{rel}}$  for  $1/D = 0$  (intercept with the y axis) still contains a residual field effect in addition to the inductive and mesomeric effects, as the reciprocal of the effective dielectric constant is different from zero.

The plots of  $\log K_{\text{rel}}$  vs.  $1/D$  for phenols and thiophenols subst. with m- and p-COO<sup>-</sup> have negative slopes and positive intercepts, indicating that acidifying inductive or mesomeric effects counteract the basicifying field effect of the negative charge. Phenols and benzoic acids substituted with o-Cl and o-Br exhibit a similar behaviour. This is in agreement with the basicifying field effects of ortho-halogens, according to *J. D. Roberts'* suggestion.

A linear correlation is found between  $\Delta \log K_{\text{rel}}/\Delta(1/D)$  and the joint electrostatic effects of substituent dipoles and interaction moments induced in the aromatic ring.

Experimental substituent effects ( $\log K_{\text{rel}}$ ) are compared with relative field effects (measured by  $\Delta \log K_{\text{rel}}/\Delta(1/D)$ ) on different aromatic bases of the phenol-aniline-type, while the substituent is held constant. It is concluded that inductive effects are very important in these systems. They are of a different nature than the field effects.

Forschungsinstitut *Dr. A. Wander AG.*, Bern  
(Leiter: Prof. Dr. *G. Schönholzer*).

<sup>24</sup>) Nach *J. W. Smith & S. M. Walshaw* sind die Wechselwirkungsmomente von subst. Anilinen in Dioxan grösser als in Benzol. Die Zunahmen bei den verschiedenen Verbindungen folgen jedoch einer linearen Funktion des ursprünglichen Wechselwirkungsmoments in Benzol. (*J. chem. Soc.* 1957, 3217.)