

- [19] N. KHARASCH, S. J. POTEMPA & H. L. WEHRMEISTER, Chem. Reviews 39, 269 (1946).
 [20] M. BODANSZKY & J. T. SHEEHAN, Chemistry & Ind. 1964, 1423.
 [21] C. G. GREIG & D. H. LEABACK, Nature 188, 310 (1960).
 [22] M. H. HUBACHER, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 455, J. Wiley & Sons 1943.
 [23] R. E. PUTNAM & W. H. SHARKEY, J. Amer. chem. Soc. 79, 6526 (1957).
 [24] N. KHARASCH, W. L. WEHRMEISTER & W. TIGERMAN, J. Amer. chem. Soc. 69, 1612 (1947).
 [25] D. VORLÄNDER & E. MITTAG, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 413 (1919).
 [26] R. SCHWYZER & W. RITTEL, Helv. 44, 159 (1961).
 [27] R. SCHWYZER, B. RINIKER & H. KAPPELER, Helv. 46, 1541 (1963).
 [28] J. C. SHEEHAN & D. D. H. YANG, J. Amer. chem. Soc. 80, 1154 (1958).
 [29] V. O. LUKASHEVICH & M. M. SERGEEVA, Z. obšč. Chim. 79, 1493 (1949).

151. Korrelation von IR.-Absorptionsfrequenzen der Silbersalze von Carbonsäuren mit Substituentenkonstanten

von C. Pascual und W. Simon

(5. III. 66)

Im Rahmen von Untersuchungen der sterischen Beeinflussung der Acidität von Carbonsäuren [1] hat sich gezeigt, dass sich die IR.-Absorptionsfrequenzen der asymmetrischen Streckschwingung der Carboxylatgruppen in Silbersalzen von Carbonsäuren [2] mit den TAFT'schen Substituentenkonstanten σ^* [3] korrelieren lassen. Diese in der Figur für 24 Salze dargestellte Korrelation ist unabhängig von der sterischen Umgebung der Carboxylatgruppe in hohem Masse erfüllt. So betragen z. B. $\tilde{\nu}_{as}$ für die Salze von *trans*-Decalin-2 β -carbonsäure und *trans*-Decalin-2 α -carbonsäure 1571 bzw. 1570 cm^{-1} 1).

Als Folge der sehr kleinen Standardabweichung der $\tilde{\nu}_{as}$ -Werte von 3 cm^{-1} um die Regression

$$\tilde{\nu}_{as} = 1579,2 + 37,8 \sigma^*$$

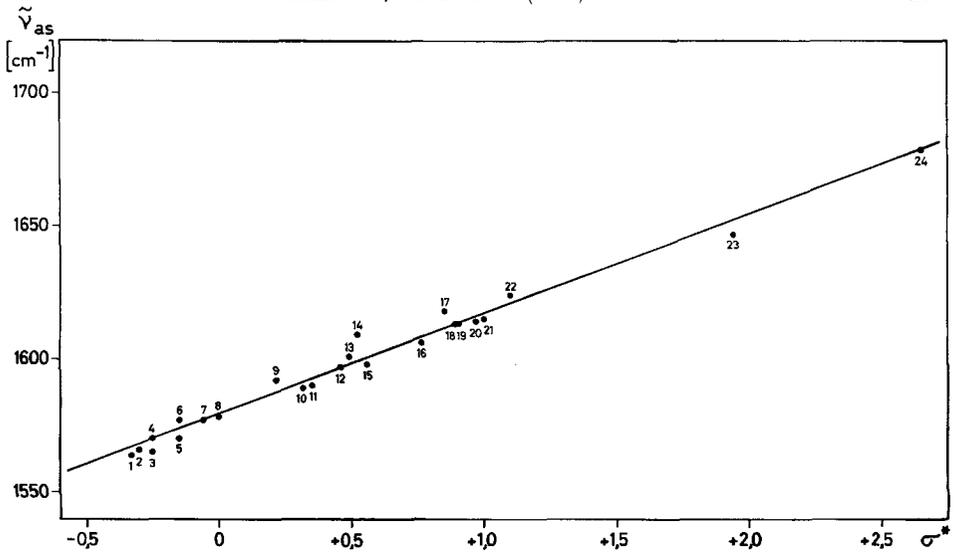
von $\tilde{\nu}_{as}$ auf σ^* kann man durch eine Messung der Lage der IR.-Absorption der Silbersalze von Carbonsäuren die σ^* -Werte bestimmen. Aus der Regression

$$\sigma^* = 0,026 \tilde{\nu}_{as} - 41,02$$

von σ^* auf $\tilde{\nu}_{as}$ ergibt sich eine Standardabweichung um die Regression von 0,09 für σ^* .

Experimentelles. – Die IR.-Spektren wurden an Kaliumbromid-Presslingen (0,5 bis 1,0 mg Silbersalz in 700 mg KBr) mit einem Spektrometer PERKIN-ELMER Modell 125 aufgenommen. Es erfolgte jeweils eine Eichung mittels der Banden von Wasserdampf; erzielte Genauigkeit der Frequenzmessung $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. – Herstellung der Silbersalze: 0,005 Mol Carbonsäure in 12 ml Wasser mit 1N Natriumhydroxid bis zu leichter Färbung von Phenolphthalein versetzt. Das Silbersalz wurde anschliessend durch tropfenweise Zugabe von 0,005 Mol Silbernitrat in 1 ml Wasser bei Zimmertemperatur unter Rühren gefällt, abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen, und 1 Std. bei 25°/30 Torr getrocknet.

1) Den Herren Prof. Dr. J. SICHER und W. G. DAUBEN danken wir für die Überlassung einer Probe *trans*-Decalin-2 β - bzw. -2 α -carbonsäure.



Korrelation von $\tilde{\nu}_{as}$ von Silbersalzen mit den TAFT'schen Substituentenkonstanten

1 α,α -Dimethylvaleriansäure	13 Ameisensäure
2 Pivalinsäure	14 Methoxyessigsäure
3 Lävopimarsäure	15 Glykolsäure
4 1-n-Propylvaleriansäure	16 Mandelsäure
5 Cyclohexancarbonsäure	17 Phenoxyessigsäure
6 Caprinsäure	18 α -Brombuttersäure
7 Cyclohexylessigsäure	19 α -Chlorpropionsäure
8 Essigsäure	20 Benzilsäure
9 Phenylessigsäure	21 Bromessigsäure
10 Tropasäure	22 Fluoressigsäure
11 α,α -Dimethylglykolsäure	23 Dichloressigsäure
12 Milchsäure	24 Trichloressigsäure

SUMMARY

A correlation of TAFT's substituent constants σ^* with the asymmetric stretching vibration of the carboxylate group of 24 silver salts of carboxylic acids shows that σ^* -values may be determined with a standard deviation of about 0.1 using IR. absorption data.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. F. SOMMER, V. P. ARYA & W. SIMON, *Tetrahedron Letters* 20, 18 (1960); P. F. SOMMER, C. PASCUAL, V. P. ARYA & W. SIMON, *Helv.* 46, 1734 (1963); C. PASCUAL & W. SIMON, *Helv.* 47, 683 (1964).
- [2] W. A. BONNER & J. I. DE GRAW, JR., *J. chem. Education* 39, 639 (1962).
- [3] R. W. TAFT, JR. in M. S. NEWMAN, «Steric Effects in Organic Chemistry», Wiley, New York 1956; P. E. WELLS, *Chem. Rev.* 63, 171 (1963).