

Über die Konstitution der *o*-Aldehydsäuren in wässriger Lösung

von

Rudolf Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Es kann kaum bezweifelt werden, daß die CHO-Gruppe ein negativierender Substituent ist. Denn selbst der Eintritt einer CH₃-Gruppe verstärkt zwar nicht immer, aber in vielen Fällen den sauren Charakter einer Carbonsäure.¹ Mit der Annahme der negativierenden Natur der Aldehydgruppen steht auch ein Teil der Beobachtungen in Einklang.

Die Messungen von Ostwald² an der Ameisensäure und Glyoxylsäure zeigen, daß der Eintritt der COH-Gruppe in ω -Stellung die Affinitätskonstante auf das 2·21 fache erhöht; das zeigt einen ausgesprochen negativierenden Charakter der Aldehydgruppe, da in der gleichen Stellung nicht nur die Methylgruppe (Faktor 0·084), sondern auch die Phenylgruppe (Faktor 0·28) stark positivierend wirkt.

Auch in der Opiansäure³ wirkt die COH-Gruppe stark negativierend. Die Konstante der 1, 2, 3-Dimethoxybenzoesäure kann auf Grund der Faktoren zu 0·0088 geschätzt werden; es ist zu vermuten, daß in diesem Falle die berechnete Konstante trotz der Stellung 1, 2, 3 ziemlich richtig ist. Denn

¹ Vergl. die von mir zusammengestellte Faktorentabelle. Mon. f. Chem. 23, 290 (1902).

² Z. f. physik. Chem. 3, 174, 188 (1889).

³ Ostwald, ebendort, p. 268.

nach Holleman und de Bruyn¹ treten bei dieser Stellung keine großen Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten auf, wenn in 2 OH steht; wahrscheinlich wird sich die OCH₃-Gruppe diesbezüglich nicht wesentlich anders verhalten als die OH-Gruppe. Hiernach würde der Faktor für die COH-Gruppe in *o*-Stellung 10 sein, also ungefähr so groß als der Faktor des Carboxyls. Die Übertragbarkeit dieser Zahl auf andere *o*-Aldehydcarbonsäuren ist wegen der Häufung der Substituenten in der Opiansäure allerdings zweifelhaft.

Die Affinitätskonstante der Nitroopiansäure kann wohl nicht gegen den negativierenden Charakter der COH-Gruppe ins Treffen geführt werden. Rein empirisch erscheint in ihr die COH-Gruppe als ein außerordentlich stark positiverer Substituent, der diesbezüglich alle anderen bekannten Substituenten bei weitem übertrifft. Diese Auffassung ist wohl unannehmbar; vielmehr ist die Konstante durch das Überwiegen einer carboxylfreien tautomeren Nebenform zu erklären.²

Dieser Gesichtspunkt gestattet auch, die Affinitätskonstanten anderer *o*-Phtalaldehydsäuren zu verstehen, die in meinem Laboratorium gemessen worden sind. Die Phtalaldehydsäure selbst hat nach den demnächst zu veröffentlichenden Messungen des Herrn Paul Lux die Konstante 0·0036, ist also erheblich schwächer als Benzoesäure. Ferner hat Dr. J. H. Süß die 5- und die 3-Nitro-2-aldehydbenzoesäure untersucht.³ Die folgende Zusammenstellung gibt für diese beiden Säuren sowie für die Phtalaldehydsäure, Opiansäure und Nitroopiansäure unter *K* die gefundenen Konstanten, unter *f*(COH, *o*) den Faktor für die COH-Gruppe in *o*-Stellung, berechnet durch Vergleich von *K* mit der Konstante der durch Austausch von COH gegen H entstehenden Säure, unter *f*(NO₂, *m*) für die nitrierten Säuren, die alle die Nitrogruppe in *m*-Stellung zum Carboxyl enthalten, den Faktor der Nitrogruppe, der aus dem Vergleich von *K* mit der Affinitätskonstante der durch Aus-

¹ Rec. des trav. chim. 20, 364 (1901).

² Wegscheider, Ber. der Deutsch. chem. Ges. 36, 1541 (1903).

³ Die Messungen werden ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle veröffentlicht.

tausch von NO_2 gegen H entstehenden Säure hervorgeht, unter f das Produkt der Faktoren der NO_2 - und COH-Gruppe, welches sich aus dem Vergleich der K der Nitroaldehydsäuren mit den Konstanten jener Säuren ergibt, in denen sowohl die NO_2 - als die COH-Gruppe durch H ersetzt ist.

	K	$f(\text{COH}, o)$	$f(\text{NO}_2, m)$	f
Phtalaldehydsäure .	0·0036	0·6	—	—
5-Nitro-2-aldehydo- benzoesäure . . .	0·0100	0·29	2·8	1·67
3-Nitro-2-aldehydo- benzoesäure	0·00013	0·0038	0·036	0·022
Opiansäure	0·0882	10^1	—	—
Nitroopiansäure . . .	0·00029	0·0057 ¹	0·0033	0·033 ¹

Hinzugefügt sei noch, daß $f(\text{NO}_2, m)$ in der *m*-Nitrobenzoesäure 5·75 ist und daß dieser Wert durch die Konstanten der 4-Nitroterephthal-*a*-methylestersäure, 4-Nitroptalsäure und Nitroterephthalsäure bestätigt wird.²

Die Zahlen bieten ein anscheinend regelloses Bild; insbesondere bemerkt man folgendes:

1. Geht man von den von der COH-Gruppe freien Säuren aus, so schwankt der Faktor der COH-Gruppe in *o*-Stellung ganz außerordentlich. Mit Ausnahme der Opiansäure schwächt die Aldehydgruppe den Säurecharakter.

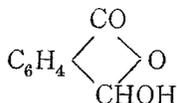
2. Vergleicht man nitrierte Aldehydsäuren mit nicht nitrierten, so findet man den Faktor der NO_2 -Gruppe in *m*-Stellung außerordentlich schwankend und immer wesentlich kleiner als in der *m*-Nitrobenzoesäure. In zwei Fällen wirkt die Nitrogruppe außerordentlich stark positivierend.

Da die Annahme einer positivierenden Wirkung der Nitrogruppe wohl nicht ernstlich diskutierbar ist, nötigen diese Zahlen wohl zu der Annahme, daß der Zustand der Aldehyd- und Carboxylgruppe in den untersuchten Phtalaldehydsäuren ein sehr verschiedener ist. Die einfachste Erklärung dafür

¹ Die Konstante der nicht substituierten Säure ist nicht experimentell bestimmt, sondern mit Hilfe der Faktoren berechnet.

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 301, 310 (1902).

bietet wohl die von mir bereits für die Nitroopiensäure gegebene, derzufolge die zu kleinen Konstanten der *o*-Aldehydsäuren darauf zurückzuführen sind, daß in wässriger Lösung ein erheblicher Bruchteil nicht als Carbonsäure, sondern als Oxylakton



vorhanden ist. Unter dieser Annahme ergeben sich aus den besprochenen Zahlen folgende Sätze:

1. Alle untersuchten *o*-Aldehydcarbonsäuren mit Ausnahme der Opiensäure sind in wässriger Lösung zum großen Teile in Form der Oxylaktone (oder einer anderen sehr schwach sauren, tautomeren Form) vorhanden.

2. Methoxyl in *o*- und *m*-Stellung zum Carboxyl drängt die Oxylaktonform zurück (siehe Opiensäure und Phtalaldehydsäure).

3. Der Einfluß der zum Carboxyl *m*-ständigen Nitrogruppe begünstigt die Oxylaktonform, und zwar in mäßigem Grad, wenn die Nitrogruppe zur Aldehydgruppe in *p*-Stellung steht (*o*-Nitrosäure), sehr stark bei der Stellung $\text{NO}_2:\text{COH} = 1:2$ (3-Nitro-2-aldehydobenzoessäure, Nitroopiensäure).

Entsprechend diesem Einfluß der Nitrogruppe ist das Produkt f bei den letztgenannten zwei Säuren von gleicher Größenordnung, aber immerhin für die Nitroopiensäure $1\frac{1}{2}$ mal so groß als für die andere, entsprechend dem der Oxylaktonbildung entgegenwirkenden Einfluß der Methoxygruppen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich wie bei der Nitroopiensäure¹ auch bei der 3-Nitro-2-aldehydobenzoessäure die Beständigkeit der Oxylaktonform auch darin äußert, daß der ϕ -Ester durch Wasser schwer verseift wird.²

¹ Wegscheider, Ber. der Deutsch. chem. Ges. 36, 1543 (1905).

² v. Kuśy, Monatshefte für Chemie, 24, 829 (1903).