

Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

(V. Mitteilung)

Salizylsäureäthylester und Amine

Von

FRANZ HÖLZL

Nach Versuchen mit PAUL BARON FIRCKS

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1930)

Die vorausgegangenen Mitteilungen¹ über das konduktometrische Verhalten organischer Säuren und Basen in nichtwässriger Lösung, die gleich der vorliegenden Abhandlung eine Ausdehnung der thermoanalytischen Arbeiten von R. KREMANN² über die Bildung von Verbindungen im Schmelzfluß auf deren Existenz in gelöstem Zustande darstellen, beziehen sich vorwiegend auf Stoffe mit sehr schwach ausgeprägtem Säure- und Basencharakter. Als Träger der Säurefunktion kommt außer den Karboxylgruppen der untersuchten aliphatischen und aromatischen Mono- und Dikarbonsäuren die an einen aromatischen Kern gebundene Hydroxylgruppe in Betracht.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten von Salizylsäureäthylester gegenüber von Ammoniak und den aliphatischen und aromatischen Aminen in absolut äthylalkoholischer Lösung.

Die sauren Eigenschaften dieses Esters sind auf die Hydroxylgruppe der ihm zugrunde liegenden *o*-Oxybenzoesäure zurückzuführen. Die Säurefunktion der Karboxylgruppe ist in dieser Verbindung durch Veresterung aufgehoben.

¹ F. HÖLZL, *Monatsh. Chem.* 47, 1926, S. 119, 559, 755; 50, 1928, S. 767, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 135, 1926, S. 119, 533, 713; 137, 1928, S. 767.

² R. KREMANN, *Monatsh. Chem.* 46, 1926, S. 193, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 134, 1926, S. 193.

Salizylsäureäthylester kann somit als einwertiger Phenol aufgefaßt werden. Sein Verhalten läßt im Vergleiche mit dem des einfachsten Phenols C_6H_5OH , aus dem sich der Ester formal durch Substitution des *o*-Wasserstoffatoms durch die $-COOC_2H_5$ -Gruppe ableitet, den Einfluß der in Orthostellung gebundenen veresterten Karboxylgruppe erkennen. Die Säurefunktion der Hydroxylgruppe wird hiedurch verstärkt.

Andererseits läßt der Vergleich des Esters mit der freien Salizylsäure erkennen, daß in vielen Fällen, in denen sich die *o*-Oxybenzoesäure nur einbasisch verhält, die Hydroxylgruppe an Stelle der veresterten Karboxylgruppe zum Träger der Säurefunktion wird. Salizylsäureäthylester verhält sich in diesen Kombinationen gleichfalls wie eine einbasische Säure.

Der Nachweis von salzartigen Verbindungen des Salizylsäureäthylesters mit den Aminen auf konduktometrischem Wege beruht auf der stärkeren elektrolytischen Dissoziation der entstehenden Salze, die in Lösung somit eine höhere Leitfähigkeit als die sehr schwach sauren und schwach basischen Komponenten in gleicher Konzentration besitzen. Aus diesem Grunde zeigt die Kurve der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von dem molaren Mischungsverhältnis Ester : Amin bei der Zusammensetzung der Verbindung ein Maximum oder auch einen Knickpunkt zweier Gerader (Typ. III).

Da die so aufgezeigten Verbindungen sich von schwachen Säuren und Basen ableiten, erleiden sie in Lösung eine merkliche Solvolyse. Sie stehen in diesem Zustand mit ihren Komponenten im Gleichgewichte. Die Molbruch-Leitfähigkeitskurve erfährt hiedurch eine Verflachung, die zunächst zu einem Verschwinden des Maximums und zu positivem Kurvenverlauf und schließlich wie bei der Kombination von Salizylsäureäthylester mit sehr schwachen Aminen zu additivem Kurvenverlauf führen kann.

Bei positivem Kurvenverlauf kann das Verbindungsverhältnis aus dem Maximum der Abweichung vom additiven Verhalten abgelesen werden. Doch wurde in den vorliegenden Systemen ein derartiger Kurvenverlauf nicht beobachtet, sondern nur entweder Maxima oder additives Verhalten festgestellt.

Ebenso konnte der obenerwähnte Typus III³, in welchem eine Unstetigkeit der Kurve an Stelle des Maximums auf eine

³ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 757, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 715.

Verbindungsbildung hinweist und die für Systeme mehrbasischer Säuren charakteristisch ist, bei den im folgenden angeführten Systemen naturgemäß nicht beobachtet werden.

Als Lösungsmittel diente reiner Äthylalkohol, der nach der Kalktrockenmethode „absolut“ gemacht wurde und dessen Eigenleitfähigkeit $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ in keinem Falle überstieg.

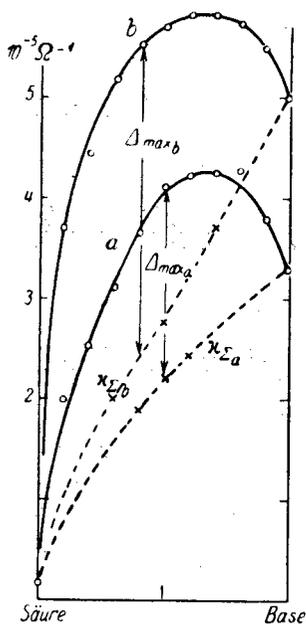


Fig. 1. *a* Salizylester-Äthylendiamin, 0·2 mol. *b* Phenol-Äthylendiamin, 0·2 mol.

Als Ursache hierfür ist die große Verschiedenheit des Leitvermögens der reinen Komponenten in alkoholischer Lösung zu betrachten, denn die Amine leiten häufig den Strom mehr als zehnmal besser als gleich konzentrierte Lösungen des sehr schwach sauren Salizylsäureäthylesters.

Aus der Tabelle I geht hervor, daß die Leitfähigkeit der Gemische der alkoholischen Salizylsäureäthylesterlösungen und der Lösungen von Ammoniak bzw. Diäthylamin, Trimethylamin, Äthylendiamin, Benzylamin bzw. von *p*-Phenylendiamin vom additiven Verhalten stark abweichen und Maxima zeigen. Somit ist in diesen Fällen auf die Bildung chemischer Verbindungen in alkoholischer Lösung zu schließen.

Das Verbindungsverhältnis kann in diesen Systemen nicht aus der Lage des auftretenden Leitfähigkeitsmaximums abgelesen werden, da durch die erhebliche Verschiedenheit des Leit-

Die folgende Tabelle bringt die Leitfähigkeitswerte der molekularen Gemische von Salizylsäureäthylester : Amin unter Angabe der Gesamtkonzentration für die Versuchstemperatur $t = 25^{\circ} \text{C}$ in rez. Ohm. In ihr bedeutet κ die gemessene Leitfähigkeit der alkoholischen Lösung, κ_{Σ} die für das System aus dem gemessenen Leitfähigkeiten alkoholischer Ester- bzw. Aminlösungen entsprechender Konzentration additiv errechneten Werte und Δ die Differenz aus $\kappa - \kappa_{\Sigma}$, also die Abweichung vom additiven Verhalten der Komponenten in bezug auf ihr Leitvermögen. Der Maximalwert Δ ist für das Verbindungsverhältnis kennzeichnend. Er deckt sich in keinem Falle streng mit dem Maximum von κ . Als Ursache hierfür ist die große Verschiedenheit des Leitvermögens der reinen Komponenten in alkoholischer Lösung zu betrachten, denn die Amine leiten häufig den Strom mehr als zehnmal besser

Tabelle I.
Salizylsäureäthylester und Amine.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent e Ester												Typ	Verbin- dungen		
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30			20	10
Ammoniak .	$\begin{matrix} x^1 \\ 0.20 \\ x_2^1 \\ \Delta^1 \end{matrix}$	0.16	1.12	1.55	1.84	2.01	2.26	2.23	2.36	2.34	2.38	2.49	2.43	2.39	2.22	1.84	II 1:1
		0.16	—	—	0.96	—	(1.1)	—	1.20	—	(1.3)	—	1.49	—	—	1.84	
„	$\begin{matrix} x \\ 0.11 \\ x_2 \\ \Delta \end{matrix}$	0.12	0.65	1.00	1.28	1.39	1.50	1.53	1.64	1.66	1.71	1.75	1.80	1.80	1.69	1.42	II 1:1
		0.12	—	—	(0.8)	—	0.90	—	(1.0)	—	1.12	—	(1.2)	—	—	1.42	
Äthylamin .	$\begin{matrix} x \\ 0.40 \\ x_2 \\ \Delta \end{matrix}$	0.30	3.21	3.82	4.53	4.75	4.90	5.22	5.46	5.52	5.52	5.60	5.52	5.54	3.50	3.50	II 1:1
		0.30	—	—	(1.8)	—	2.10	—	2.38	—	2.65	—	(2.9)	—	—	3.50	
„	$\begin{matrix} x \\ 0.20 \\ x_2 \\ \Delta \end{matrix}$	0.17	2.00	2.53	2.99	3.12	3.14	3.28	3.40	3.46	3.48	3.52	3.56	3.42	3.06	2.28	II 1:1
		0.17	—	(1.1)	(1.3)	—	1.50	—	1.63	—	1.80	—	(2.0)	—	—	2.28	
Diäthylamin .	$\begin{matrix} x \\ 0.20 \\ x_2 \\ \Delta \end{matrix}$	0.17	1.65	2.65	3.39	3.66	3.95	3.84	4.01	4.02	4.06	3.92	4.00	3.80	3.43	2.76	II 1:1
		0.17	—	(1.3)	(1.6)	—	1.79	—	2.00	—	2.18	—	(2.4)	—	—	2.76	
		0.00	—	1.3	1.8	—	2.16	—	2.01	—	1.88	—	1.6	—	0.00		

vermögens der basischen Komponente, das relativ groß ist, und der gleich konzentrierten Salizylsäureäthylesterlösung, das sehr gering ist, das Maximum der κ -Kurve ins basische Gebiet verschoben wird. Diese Verschiebung verhindert um so mehr die unmittelbare Ablesung des Verbindungsverhältnisses, als die Maxima infolge der Solvolyse sehr abgeflacht und in ihren Werten von jenen der basischen Komponenten häufig nur relativ wenig verschieden sind.

Obwohl das solvolytische Gleichgewicht die Festlegung des Verbindungsverhältnisses auch aus $\Delta = \kappa - \kappa_{\Sigma}^4$ erschwert, liegen die Maximalwerte dieser Differenz doch in den angeführten Systemen dem Molbruch 1 : 1 genügend nahe, daß auf die Existenz der äquimolaren Verbindungen von

Salizylsäureäthylester—Ammoniak,
Salizylsäureäthylester—Diäthylamin,
Salizylsäureäthylester—Trimethylamin,
Salizylsäureäthylester—Äthylendiamin,
Salizylsäureäthylester—Benzylamin und
Salizylsäureäthylester—p-Phenylendiamin

in alkoholischer Lösung geschlossen werden darf.

Hervorzuheben ist das Verhalten der zweiwertigen Amine Äthylendiamin und *p*-Phenylendiamin, die dem sehr schwach sauren Ester gegenüber als einwertige Basen wirken. Ebenso verhalten sich diese Amine gegen Buttersäure⁵, Benzoesäure⁶ u. a. m., während Äthylendiamin mit stärkeren Säuren (Ameisensäure⁷, Salizylsäure⁸ usw.) zweisäurig reagiert. Diese Amine betätigen sonach mit sehr schwachen Säuren nur ein einwertiges Affinitätsfeld. Es bestehen nur basische salzartige Verbindungen, während

⁴ $\Delta = \kappa - \kappa_{\Sigma} = \kappa - (\kappa_{\text{S}} + \kappa_{\text{B}})$ = Differenz aus der gemessenen Gesamtleitfähigkeit und der Summe des Leitvermögens der entsprechend konzentrierten Lösung der Säure- und Basenkomponente.

⁵ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 575, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 749.

⁶ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 768, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 720.

⁷ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 563, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 537.

⁸ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 771, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 729.

die Bildung von Neutralsalzen aus zwei Molekülen Monokarbonsäure und einem Molekül Diamin offenbar infolge der geringen Stärke der zweiten Basenvalenz unterbleibt.

Das *o*- und *m*-Phenylendiamin läßt im Gegensatz zum *p*-Derivat auf keine Verbindungsbildung mit Salizylsäureäthylester in alkoholischer Lösung schließen. Ebenso ist zwischen Anilin und dem Ester auf konduktometrischem Wege keine Verbindungsbildung in Lösung nachweisbar, da in allen diesen Fällen streng additives Verhalten vorliegt.

Salizylsäureäthylester ähnelt in seinem Verhalten gegen Amine den zweiwertigen Phenolen, z. B. dem Brenzkatechin. In den zweiwertigen Phenolen wird durch die zweite Hydroxylgruppe der Säurecharakter verstärkt. Gegen Alkylamine verhalten sie sich jedoch wie der Salizylsäureäthylester als *einbasische* Säure. Die zweite Hydroxylgruppe betätigt in diesem Fall sich nicht als selbständige Säurevalenz, sondern wirkt, wie erwähnt, nur negativierend oder die sauren Eigenschaften verstärkend.

Dies zeigt sich in der Gegenüberstellung in der Tabelle 2. Die Verbindungsbildung zwischen einwertigem Phenol und Alkyldiamin erfolgt im Verhältnis 2 : 1, während sich das zweiwertige

Tabelle 2.

Amin	Phenol	Brenzkatechin	Salizylsäure-äthylester	Salizylsäure
Ammoniak	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Diäthylamin	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1 (1 : 2)
Trimethylamin	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Äthylendiamin	2 : 1	1 : 1	1 : 1	2 : 1, 1 : 1
Benzylamin	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Anilin	1 : 1	1 : 1	— 0 —	1 : 1
<i>o</i> -Phenylendiamin	— 0 —	— 0 —	— 0 —	1 : 1
<i>m</i> - „	— 0 —	— 0 —	— 0 —	1 : 1
<i>p</i> - „	— 0 —	— 0 —	1 : 1	1 : 1

Die in der Tabelle angeführten Verhältniszahlen geben das Verbindungsverhältnis Säure:Base an. — 0 — bedeutet das Ausbleiben einer nachweisbaren Verbindungsbildung.

Brenzkatechin mit den angeführten Aminen im Verhältnis 1 : 1 vereinigt. Unter den gegebenen Bedingungen sind somit zwei Moleküle Phenol einem Molekül Brenzkatechin äquivalent.

Auch der Salizylsäureäthylester scheint nur äquimolare Verbindungen mit den Aminen zu bilden. Er erweist sich in dieser Eigenschaft dem Brenzkatechin als äquivalent und übertrifft das einwertige Phenol um das Doppelte. Somit verstärkt die veresterte Karboxylgruppe den sauren Charakter eines Phenols. Daß diese Verstärkung aber nicht mit einer entsprechenden Erhöhung des Leitvermögens der esterhaltigen Systeme verbunden ist, läßt auf eine geringe Beweglichkeit des Salizylsäureesterions schließen. Die geringe Beweglichkeit dieses Ions erscheint durch die mit der Einführung der äthylierten Karboxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms hervorgerufene Vergrößerung des Ionen volumens begründet.

Wie die Betrachtung der Systeme Salizylsäure-Amine zeigt, betätigt sich die Hydroxylgruppe neben der unveresterten Karboxylgruppe kaum als selbständige Säurevalenz. Zu dieser Funktion wird sie erst nach Veresterung der Karboxylgruppe befähigt.

Es sei mir hiemit gestattet, dem Institutsvorstand Professor Dr. ROBERT KREMANN für die Förderung der Arbeit durch Überlassung von Raum und Apparatur und für die wertvollen Anregungen aufrichtigst zu danken.
