

## Messung der Aciditätskonstanten einiger elektrisch neutraler organischer Lewissäuren\*,\*\*

(Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 21. Mitt.\*\*\*,  
Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 9. Mitt.\*\*\*\*)

Von

P. Schuster, A. Stephen, O. E. Polansky und F. Wessely †

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien,  
dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien  
und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Januar 1968)

Die Acidität von insgesamt 43 verschiedenartigen organischen *Lewis*säuren wurde in 99 Vol.-proz. Methanol durch potentiometrische Titration bestimmt. Einige ausgewählte Vertreter wurden auch in anderen Methanol/Wasser-Mischungen und in absol. Methanol mit potentiometrischen und optischen Methoden untersucht; in zwei Fällen wird der  $pK'_L$ -Wert auf Wasser extrapoliert. Bei allen Messungen in wasserhaltigen Lösungsmitteln muß die Hydrolyse der *Lewis*säuren als Fehlerquelle der  $pK'_L$ -Bestimmung untersucht und ausgeschaltet werden.

The acidity of 43 different organic *Lewis* acids in 99% (v/v) methanol was determined by potentiometric titration. A few compounds were investigated at different methanol/water ratios or in anhydrous methanol using potentiometric and optical methods; in two cases the  $pK'_L$ -values were extrapolated to water. For all measurements in water containing solvents hydrolysis of the *Lewis* acids has to be taken into consideration

\* Herrn Prof. Dr. J. W. Breitenbach zum 60. Geburtstag gewidmet.

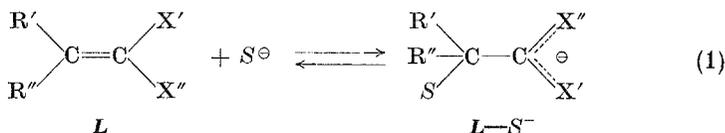
\*\* Teile der Dissertationen P. Schuster (Univ. Wien, 1966) und A. Stephen (Univ. Wien, 1966).

\*\*\* 20. Mitt.: H. Peham, O. E. Polansky und F. Wessely, Mh. Chem. 98, 1665 (1967).

\*\*\*\* 8. Mitt.: P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. 99, 1234 (1968).

and eliminated as a source of error for the determination of  $pK'_L$ -values.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, für eine Zahl organischer elektrisch-neutraler Lewissäuren ( $L$ ) vom Typ substituierter Äthylene<sup>1,2</sup> die Gleichgewichtskonstanten der Aciditätsreaktion (1) zu messen<sup>3,4</sup>. In Gl. (1) bedeutet  $S^\ominus$  die mit dem Lösungsmittel HS korrespondierende Base. Durch die allgemeinen pH-messenden Verfahren ist aber nicht die der Reaktion (1) entsprechende Gleichgewichtskonstante  $K_L$ ,



$$K_L = \frac{a_{L-S^\ominus}}{a_L \cdot a_{S^\ominus}}, \quad (2)$$

sondern nur die mit ihr gemäß (3) verknüpfte Konstante  $K'_L$

$$K'_L = K_L \cdot P_{HS} = \frac{a_{H^\oplus} \cdot a_{L-S^\ominus}}{a_L} \quad (3)$$

zugänglich.  $P_{HS}$  stellt darin das Ionenprodukt des Lösungsmittels (4) dar:

$$P_{HS} = a_{H^\oplus} \cdot a_{S^\ominus} \quad (4)$$

Sämtliche Überlegungen bezüglich der Dissoziationskonstanten von *Bronstedsäuren* in Lösungsmittelgemischen<sup>5,6</sup> lassen sich naturgemäß auf die Gleichgewichtskonstante  $K'_L$  übertragen.

Eine direkte Messung von  $K'_L$  in reinem Wasser war wegen der schlechten Löslichkeit und der hydrolytischen Zersetzung der *Lewissäuren* nicht möglich. Wir wählten deshalb als Lösungsmittel Methanol/Wasser-Mischungen. Variation des Methanolgehaltes ließ Schlüsse auf die  $pK'_L$ -Werte in reinem Wasser zu. Aus apparativen Gründen beschränkten wir uns auf optische und elektrometrische Meßverfahren zur Bestimmung der  $pK$ -Werte. Den Messungen ging eine Untersuchung der Stabilität der *Lewissäuren* in Wasser/Methanol-Mischungen voraus.

<sup>1</sup> P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Tetrahedron* **22**, Suppl. 8, 463 (1966).

<sup>2</sup> P. Schuster, *Österr. Chemiker-Ztg.* **68**, 252 (1967).

<sup>3</sup> G. Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, *Mh. Chem.* **92**, 802 (1961).

<sup>4</sup> G. Swoboda (geb. Adametz), J. Swoboda und F. Wessely, *Mh. Chem.* **95**, 1283 (1964).

<sup>5</sup> K. Schwabe, *Österr. Chemiker-Ztg.* **65**, 339 (1964).

<sup>6</sup> E. Grunwald und B. Gutbezahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 565 (1953).

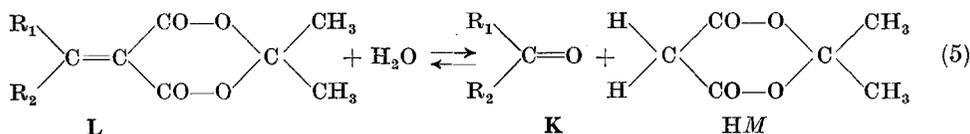
Einige substituierte Benzylidenmeldrumsäuren (**1c**, **1g** bis **1o** und **1s**) wurden nach der früher mitgeteilten Methode<sup>7</sup> durch Kondensation der entsprechend substituierten Benzaldehyde mit Meldrumsäure (HM) neu dargestellt; die Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Neu dargestellte, substituierte Benzylidenmeldrumsäuren

Verbindung	Substituent	Schmp., °C	Ausb., %
<b>1c</b>	m-CH <sub>3</sub> O-	93	73
<b>1g</b>	p-CH <sub>3</sub> -	124	75
<b>1h</b>	m-CH <sub>3</sub> -	77,5	53
<b>1i</b>	o-CH <sub>3</sub> -	142	76
<b>1j</b>	p-Cl-	157	79
<b>1k</b>	m-Cl-	149	63
<b>1l</b>	o-Cl-	134,5	76
<b>1m</b>	p-Br-	163	74
<b>1n</b>	m-Br-	145 (Zers.)	55
<b>1o</b>	o-Br-	135	70
<b>1s</b>	p-CH <sub>3</sub> CONH-	317 (Zers.)	96

### 1. Hydrolyse einiger organischer *Lewis*säuren in Methanol/Wasser-Mischungen

Wie durch Versuche in präparativem Maßstab an Cyclohexylden-(2) und p-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (**1a**) sichergestellt wurde (vgl. exper. Teil), verläuft die Hydrolyse cyclischer Isopropylidenacylale von substituierten Methylenmeldrumsäuren gemäß einer Umkehr der *Knoevenagel*-Reaktion:



In alkalischem Milieu wird dann der Meldrumsäurering langsam geöffnet, wobei Aceton als zweite Carbonylverbindung im Reaktionsgemisch erscheint.

Im Falle der Neopentylidenmeldrumsäure (**5d**) zeigte das NMR-Spektrum, daß bei der Hydrolyse dieser Verbindung auch eine primäre Öffnung des Acylalringes auftritt<sup>1, 2</sup>.

Da die Absorptionskurven im UV-Spektrum von Ausgangs- und Endprodukten der Zersetzungsreaktion (5) sowohl in saurem als auch in

<sup>7</sup> P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 53 (1964).

alkalischem Milieu genügend verschieden sind (z. B. Hydrolyse von **1** in Abb. 1), läßt sich der Reaktionsablauf im UV-Spektrum gut verfolgen.

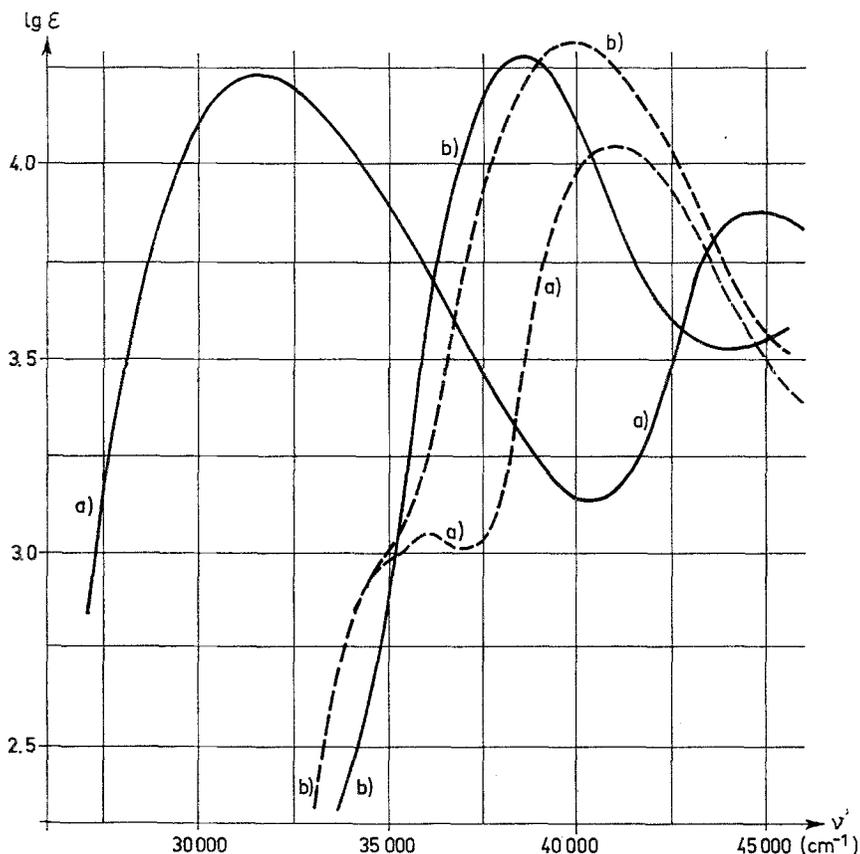


Abb. 1. Benzylidenmeldrumsäure (**1**) und ihre Hydrolyseprodukte (Benzaldehyd + Meldrumsäure) in absol. Methanol:

a)  $\text{pH} \ll \text{p}K_{\text{Benzylidenmeldrumsäure}}$ ; b)  $\text{pH} \gg \text{p}K_{\text{Benzylidenmeldrumsäure}}$ .

— Benzylidenmeldrumsäure, ..... Hydrolyseprodukte.

Bei Gültigkeit des *Lambert—Beerschen* Gesetzes<sup>8</sup> für ein Vielkomponentensystem

$$\frac{E}{d} = E' = \sum_i \epsilon_i \cdot c_i; \quad d \dots \text{Schichtdicke in cm} \quad (6)$$

<sup>8</sup> J. Leitich, P. Schuster und A. Eitel, *Tetrahedron* **23**, 2221 (1967).

war für ein durch einen geeigneten Puffer auf konstantem pH-Wert gehaltenes System zu erwarten, daß die Extinktion,  $E'(t)$ , der Reaktionslösung zur Zeit  $t$ , vermindert um die Extinktion nach vollständigem Reaktionsablauf,  $E'_\infty$ , im gesamten Spektralbereich ein Maß für die Konzentration der *Lewis*säure,  $c_L$ , darstellt.

$$c_L = \frac{1}{A} \cdot (E' - E'_\infty). \quad (7)$$

Die Extinktion der Lösung bei vollständigem Umsatz  $E'_\infty$  ist gegeben durch:

$$E'_\infty = B \cdot c_0, \quad (8)$$

worin  $c_0$  die gesamte Anfangskonzentration an *Lewis*säure einschließlich *Lewis*säure—Basen-Additionskomplex darstellt.  $A$  und  $B$  sind darin die durch die Gln. (9) und (10) definierten, pH-abhängigen Konstanten

$$A = \varepsilon_L + \varepsilon_{L-S^\ominus} \cdot \frac{c_{H^\oplus}}{K_L} - \left(1 + \frac{c_{H^\oplus}}{K'_L}\right) \cdot B \quad (9)$$

$$B = \varepsilon_K + \frac{1}{1 + \frac{c_{H^\oplus}}{K_{HM}}} \left( \varepsilon_{HM} + \frac{c_{H^\oplus}}{K_{HM}} \cdot \varepsilon_{M^\ominus} \right) \quad (10)$$

$\varepsilon_I$  stellen darin die molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten,  $K_{HM}$  die Dissoziationskonstante der aktiven Methylenverbindung  $H_2CX'X''$  dar, wobei die Indices  $I$  bedeuten:

$L \dots$  *Lewis*säure,  $L-S^\ominus \dots$  *Lewis*säure—Basen-Additionskomplex,  $K \dots$  Carbonylkomponente,  $HM \dots$  Methylenkomponente  $H_2CX'X''$  und  $M^\ominus \dots$  Anion zu  $HM$ .

Verläuft die Reaktion (5) nach erster Ordnung bezüglich der *Lewis*säure ( $L$ ), so besteht für ein gepuffertes System eine lineare Beziehung zwischen  $\lg [E'(t) - E'_\infty]$  und  $t$ ; aus der Steigung dieser Geraden folgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  zu:

$$k = \frac{2,303}{t_1 - t_2} \cdot \lg \frac{E'(t_1) - E'_\infty}{E'(t_2) - E'_\infty} \quad (11)$$

In saurem Milieu wird die Auswertung der Spektren besonders einfach, da in diesem Fall ( $\text{pH} \ll \text{p}K'_L$  und  $\text{p}K_{HM}$ ) das Fünfkomponentensystem ( $L$ ,  $L-S^\ominus$ ,  $K$ ,  $HM$  und  $M^\ominus$ ) auf das Dreikomponentensystem ( $L$ ,  $K$  und  $HM$ ) reduziert wird. Eine Spezies ( $HM$ ) absorbiert aber erst bei Wellenlängen unter  $220 \text{ m}\mu$  ( $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ m}\mu$ ,  $\lg \varepsilon = 2,0$ ) und da nur mit geringer Intensität.

Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Hydrolysegeschwindigkeit wurde am Beispiel der Benzylidenmeldrumsäure (1) untersucht. In ungepufferten Systemen erhielten wir bei einer Anfangskonzentration an 1 von  $c_0 = 5,0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen  $\lg [E'(t) - E'_\infty]$  und  $t$ . Dies ist verständlich, da die  $pK$ -Werte von Meldrumsäure (HM) und Benzylidenmeldrumsäure (1) sehr ähnlich sind. Deshalb wird der pH-Wert während der Reaktion praktisch nicht geändert. In Methanol/Wasser-Mischungen hängt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  vom Wassergehalt ab, wie Tab. 2 zeigt.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Benzylidenmeldrumsäure (1) in Methanol/Wasser

$k$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	Vol.-% $\text{H}_2\text{O}$	$c_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol/l]
sehr klein	0,03	$1,7 \cdot 10^{-2}$
$8,7 \cdot 10^{-3}$	20,0	11
$1,4 \cdot 10^{-1}$	90,0	50

Als nächstes wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von 1 in 9 Vol.-proz. methanolischer Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert verschiedener Pufferlösungen gemessen. Hierbei ergab sich, daß die Geschwindigkeitskonstante etwa im Bereich des  $pK$ -Wertes der *Lewissäure* (1) ein Maximum durchläuft. Die Zahlenwerte der Messungen bei  $T \cong 30^\circ \text{C}$  (nicht thermostatierte Küvetten, Tab. 3) lassen keinen einfachen Zusammenhang zwischen  $k$  und dem pH-Wert der Lösung erkennen\*. Hier werden die Zahlenwerte von  $k$  nur für eine grobe Abschätzung der Stabilität von 1 gegenüber Hydrolyse verwendet.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Benzylidenmeldrumsäure (1,  $pK = 5,4$ ) bei verschiedenen pH-Werten;  $T = 30^\circ \text{C}$ ; Wasser mit 9,1 Vol.-% Methanol\*\*

Pufferlösung	pH	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Na-Citrat / HCl	2,0	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Na-Citrat / HCl	4,0	$9,8 \cdot 10^{-2}$
Na-Citrat / HCl	4,5	$2,2 \cdot 10^{-1}$
Na-Citrat / NaOH	5,0	$3,7 \cdot 10^{-1}$
Na-Citrat / NaOH	10,0	$< 1,5 \cdot 10^{-2}$

\* Genauere Untersuchungen bestätigten diese Abhängigkeit und ergaben zusätzlich, daß die Hydrolyse einer allgemeinen Säure- und Basenkatalyse unterliegt. Deshalb beeinflussen auch die Konzentration und die Art des Puffersystems die Geschwindigkeitskonstante  $k$ : *P. Margaretha, P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem.* **99**, 601 (1968).

\*\* Die Zahlenwerte wurden einer Messung des  $pK$ -Wertes von Benzylidenmeldrumsäure entnommen, s. S. 1274.

Tabelle 4. Hydrolysegeschwindigkeiten organischer Lewissäuren in 10 Vol.-proz. Methanol; pH = 1,10; T = 25,0° C

	Verbindung	k (min <sup>-1</sup> )
2		5,6 · 10 <sup>-2</sup>
4		2,8 · 10 <sup>-2</sup>
1 g		2,2 · 10 <sup>-2</sup>
1		1,9 · 10 <sup>-2</sup>
1 b		1,7 · 10 <sup>-2</sup>
1 m		1,5 · 10 <sup>-2</sup>
1 p		9,9 · 10 <sup>-3</sup>
1 a		7,1 · 10 <sup>-3</sup>
1 o		1,9 · 10 <sup>-3</sup>
5 a		3 · 10 <sup>-4</sup>
6		< 10 <sup>-4</sup>
3		sehr klein
7		sehr klein

Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse bot sich als Vergleichsmilieu 10 Vol.-proz. methanolische Salzsäure an, die bei einer Normalität von 0,09*n* einen pH-Wert von 1,10 aufweist. Wie Tab. 4 zeigt, hydrolysieren die Kondensationsprodukte aus Cyclohexanon (2) bzw. Aceton und Meldrumsäure (4) am schnellsten. Zum Unterschied davon ist Cyclopentylidenmeldrumsäure (3) überaus stabil gegenüber Hydrolyse. Die Ursache für dieses unter-

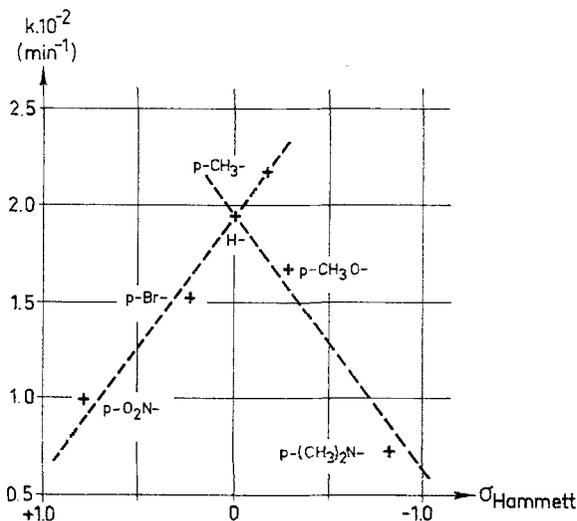


Abb. 2. Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolyse substituierter Benzylidenmeldrumsäuren; 10 Vol.-proz. Methanol, pH = 1,10,  $T = 25,0^{\circ}\text{C}$

schiedliche Verhalten liegt in der verschiedenartigen Reaktion dieser Ketonkondensationsprodukte mit Basen<sup>8</sup>.

Trägt man die Hydrolysekonstante  $k$  der p-substituierten Benzylidenmeldrumsäuren gegen die  $\sigma$ -Hammettwerte auf, so erhält man das bemerkenswerte Resultat, daß sowohl Donator- wie Akzeptorsubstituenten die Verbindung gegenüber der Zersetzung durch Wasser stabilisieren (Abb. 2). Dieses Resultat und die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  (Tab. 3) können nur durch einen komplizierten, mehrstufigen Mechanismus für die Rückreaktion der *Knoevenagel*kondensation verstanden werden\*.

Ein Vergleich der Hydrolysekonstanten  $k$  für o-Br- (1o) und p-Br-Benzylidenmeldrumsäure (1m) zeigt, daß die in der o-Stellung substituierte Verbindung gegenüber der Hydrolyse um fast eine Zehnerpotenz

\* Vgl. z. B.: M. Anderson und W. P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1773 (1960).

stabiler ist. Die  $pK$ -Werte dieser beiden *Lewis*säuren unterscheiden sich kaum (Tab. 9); der Stabilitätsunterschied muß also auf einen zusätzlichen sterischen Effekt zurückzuführen sein.

Benzylidenindan-1,3-dion (6) und Benzylidenmalodinitril (7) sind gegenüber Hydrolyse in saurem Milieu sehr stabil. *Corson* und *Stoughton*<sup>9</sup> fanden, daß 7 in wäßrig-alkalischem Milieu (0,2*n*-NaOH) innerhalb 10 Min. nahezu quantitativ hydrolysiert wird. Dies steht im Einklang bezüglich der pH-Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der *Lewis*säuren (Tab. 3), denn Benzylidenmalodinitril ist eine sehr schwache *Lewis*säure, die maximale Hydrolysegeschwindigkeit bei  $pH = pK$  tritt daher erst im stark alkalischen Bereich auf.

Der Einfluß, den die hydrolytische Zersetzung der *Lewis*säuren auf die Bestimmung der Aciditätskonstanten nimmt, wird bei der jeweiligen Meßmethode besprochen.

## 2. Messung der Aciditätskonstanten organischer *Lewis*säuren in absolutem Methanol

Für die Messungen in absol. Methanol erschien die von *Kolthoff* und *Guss*<sup>10</sup> beschriebene Methode am besten geeignet. Dieser Arbeit entnahmen wir auch die Zahlenwerte für die Säurekonstanten einiger Indikatoren in Methanol.

Bei der Bestimmung des  $pK$ -Wertes nach dieser Methode dient die zu untersuchende *Lewis*säure als Puffersystem. Man bereitet also Lösungen mit verschiedenem Gehalt an der zu untersuchenden Verbindung (*Lewis*säure) und  $\text{NaOCH}_3$ , setzt einen geeigneten Säure—Basen-Indikator zu und mißt dessen UV-Absorptionsspektrum im sauren, im alkalischen Milieu und in den Pufferlösungen. Für die Aktivitäten der in Lösung auftretenden Neutralkmoleküle und Anionen ist im Fall eines Indikators vom Typ einer Neutralsäure  $HI$  die Gleichgewichtskonstante (12) bestimmend.

$$K = \frac{a_{HI} \cdot a_{L-S^\ominus}}{a_{I^\ominus} \cdot a_L} = \frac{c_{HI} \cdot c_{L-S^\ominus}}{c_{I^\ominus} \cdot c_L} \cdot \frac{f_{HI} \cdot f_{L-S^\ominus}}{f_{I^\ominus} \cdot f_L} \quad (12)$$

Im Bereich der Gültigkeit des *Debye—Hückelschen* Grenzgesetzes bestehen keine Unterschiede der Aktivitätskoeffizienten von Ionen gleicher Ladung; in diesem Gebiet sollte also  $f_{I^\ominus} = f_{L-S^\ominus}$  sein.  $f_L$  und  $f_{HI}$  sind im erwähnten Konzentrationsbereich im allgemeinen etwa gleich 1, so daß für die Gleichgewichtskonstante (12) in guter Näherung geschrieben werden kann:

<sup>9</sup> *B. Corson* und *R. Stoughton*, *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 2825 (1928).

<sup>10</sup> *I. Kolthoff* und *L. Guss*, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2516 (1938).

$$K \sim \frac{c_{HI}}{c_{I^{\ominus}}} \cdot \frac{c_{L-S^{\ominus}}}{c_L} \quad (13)$$

Wählt man ( $c_L + c_{L-S^{\ominus}}$ ) um mehrere Zehnerpotenzen größer als ( $c_{HI} + c_{I^{\ominus}}$ ), so wird durch die Indikatorzugabe an den Konzentrationen von  $L$  und  $L-S^{\ominus}$  praktisch nichts geändert.  $c_L$  und  $c_{L-S^{\ominus}}$  sind aus den Einwaagen bekannt, der Quotient  $c_{HI}/c_{I^{\ominus}}$  wird dem UV-Spektrum entnommen. Aus  $K$  und dem bekannten  $pK$ -Wert des Indikators folgt der gewünschte  $pK'_L$ -Wert der *Lewissäure* gemäß:

$$pK'_L = pK_{HI} - \lg K. \quad (14)$$

Diese Methode setzt allerdings eine relativ gute Löslichkeit der zu messenden *Lewissäure* in Methanol voraus, damit der Unterschied in den Konzentrationen der aus ihr gebildeten Pufferlösungen und dem Indikator genügend groß gehalten werden kann. Hydrolyse der *Lewissäuren* nach Gl. (5) kann in wasserfreiem Methanol nicht eintreten und deshalb keine Störung der  $pK$ -Wertsbestimmung verursachen.

Bezüglich der erwarteten Acidität der zu untersuchenden substituierten Methylenmeldrumsäuren<sup>3, 4</sup> sollte Neutralrot (8) dem  $pK$ -Wert nach ein geeigneter Indikator sein. Die Absorptionskurve des Indikators in einem aus Neopentylidenmeldrumsäure (5d) und  $\text{NaOCH}_3$  bereiteten Puffergemisch liegt jedoch nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, zwischen den Absorptionskurven der sauren und alkalischen Form des Indikators, sondern ist gegenüber beiden rotverschoben und etwas intensiver. Neutralrot ist deshalb als Indikator zur Messung ungeeignet.

Gut geeignet waren hingegen Indikatoren der Sulfophthaleinreihe, wie Bromphenolblau (9) und Bromkresolgrün (10), die weder freie Aminogruppen noch andere basische Stickstoffatome enthielten. Mit ihrer Hilfe wurden die in Tab. 5 zusammengefaßten Werte gemessen.

Tabelle 5.  $pK'_L$ -Werte einiger *Lewissäuren* in absol. Methanol

	Verbindung	$K$	$pK_{HI}$	$pK'_L$	HI
5 a	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O} \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	0,414	9,0	9,39	9
		2,83	9,8	9,35	10
5 d	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O} \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	3,83	9,0	8,4	9
1	 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O} \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	0,655	9,0	9,2	9

Am Beispiel der Isobutylidenmeldrumsäure (**5a**) ist gezeigt, daß mit zwei verschiedenen Indikatoren (**9**, **10**) praktisch der gleiche Wert für die Aciditätskonstante gemessen wurde ( $pK'_L = 9,4$ ).

Um die Acidität der *Lewis*säuren in Methanol mit der von Carbonsäuren vergleichen zu können, sind einige Meßwerte aus der Literatur in Tab. 6 zusammengestellt.

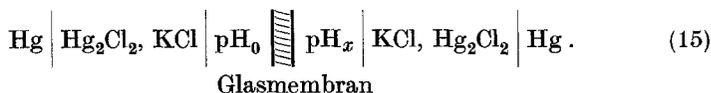
Tabelle 6.  $pK$ -Werte von Carbonsäuren in absol. Methanol

Verbindung	$pK(\text{CH}_3\text{OH})$	Lit.
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$	4,9	10
<i>o</i> - $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	7,9	11
<i>p</i> - $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	8,4	10
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	9,4	11
$\text{CH}_3-\text{COOH}$	9,65	10
<i>p</i> - $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	10,25	10

Der Vergleich der Tab. 5 und 6 weist die beträchtliche Acidität der untersuchten substituierten Methylenmeldrumsäuren aus. So ist z. B. Neopentylidenmeldrumsäure (**5d**) mit *p*-Nitrobenzoesäure, und Isobutylidenmeldrumsäure (**5a**) mit Benzoesäure vergleichbar. Alle drei untersuchten Verbindungen waren in Methanol acider als Essigsäure. Auffallend ist auch der große Unterschied in der Acidität der beiden aliphatisch substituierten Methylenmeldrumsäuren (**5a**) und (**5d**), die sich nur durch Substitution einer Methylgruppe unterscheiden und um eine Zehnerpotenz verschiedene Gleichgewichtskonstanten aufweisen.

### 3. Messung der Aciditätskonstanten organischer *Lewis*säuren durch potentiometrische Titrationsen in 80- bzw. 99 Vol.-proz. Methanol

Die Titrationsen wurden durch EMK-Messungen an Ketten des folgenden Typus verfolgt:



Solche Meßketten gestatten es, den konventionellen  $\text{pH}$ -Wert der vorgelegten Lösung ( $\text{pH}_x$ ) zu bestimmen. Der linke Teil der Kette (15)

<sup>11</sup> H. Goldschmidt und H. Aarflot, Z. physik. Chem. **117**, 317 (1925); H. Goldschmidt und E. Mathiesen, l. c. **119**, 453 (1926); H. Goldschmidt und F. Aas, l. c. **112**, 429 (1924); H. Goldschmidt und P. Dahll, l. c. **114**, 1 (1925).

wird von einer Glaselektrode repräsentiert<sup>12</sup>. Wie *K. Schwabe* zeigte<sup>5</sup>, ist der konventionelle pH-Wert auch in Mischungen von Alkoholen mit Wasser als genähertes Aciditätsmaß verwendbar, wenn man die zur Messung verwendete Glaselektrode entsprechend vorbehandelt und nach jeder Messung wieder wässert.

Diese Meßanordnung wird mit Hilfe standardisierter Pufferlösungen<sup>13</sup> (vgl. exper. Teil) geeicht; nach jeder Messung erfolgte eine Kontrolle des angezeigten Potentials mittels eines Phosphatpuffers (pH = 6,5).

Die Titrationsen wurden mit einem automatischen Titriergerät durchgeführt, das den pH-Wert der Meßlösung durch Laugezufuhr kontinuierlich erhöht. Dies bedeutet, daß die zeitliche Änderung des pH-Wertes während der Titration ( $dpH/dt$ ) konstant gehalten wurde. Dadurch war es auf einfache Art möglich, eine grobe Abschätzung über den Einfluß der hydrolytischen Zersetzung von *Lewis*säuren auf die *pK*-Wertsbestimmung vorzunehmen. Wie in Tab. 3 gezeigt wurde, weist die Zersetzungsgeschwindigkeit ungefähr beim *pK*-Wert der *Lewis*säure ein Maximum auf. Diesem Verlauf der Kurve im pH/*k*-Diagramm trugen wir zum Zweck der Abschätzung durch Annäherung mittels der *Gauß*schen Glockenkurve vom Typus  $e^{-ax^2}$  Rechnung. Mit der apparativ gegebenen Beziehung

$$\frac{d \text{pH}}{dt} = \beta = \text{const.} \quad (16)$$

erhält man nach Integration über die während der Titration bis zum Halbäquivalenzpunkt (*HÄP*) verstrichene Zeit  $t_e$ :

$$\lg \frac{c(t_e)}{c_0} = -0,174 \cdot k(\text{pK}) \cdot t_e. \quad (17)$$

Für 80 und 10 Vol-proz. Methanol ergeben sich aus Gl. (17) die in Tab. 7 zusammengefaßten Zahlenwerte.

Nach diesen Ergebnissen wäre es nun am günstigsten, in möglichst hoch konzentriertem Methanol möglichst rasch zu titrieren. Dem stellt sich aber ein Hindernis entgegen: Die Potentialeinstellung an der Glaselektrode erfolgt mit steigendem Methanolgehalt immer langsamer und begrenzt so die Titrationsgeschwindigkeit. Bei höherem Methanolgehalt wird die verringerte Hydrolyse durch eine längere Titrationszeit z. T. wieder wettgemacht.

Um ein Maß für die durch die Potentialeinstellung an der Glaselektrode bestimmte Titrationsgeschwindigkeit zu erhalten, wurde zunächst die Ab-

<sup>12</sup> *K. Schwabe*, „pH-Meßtechnik“, 3. Aufl., Dresden und Leipzig 1963, p. 100.

<sup>13</sup> *M. Rauen*, „Biochemisches Taschenbuch“, 1. Aufl., Heidelberg 1956, p. 649.

Tabelle 7. Während der Titration hydrolysierte Mengen von Benzylidenmeldrumsäure (1) in 80 und 10 Vol.-proz. Methanol,  $T = 25^\circ \text{C}$

$t_e$ [min.] (Titrationszeit bis $H\ddot{A}P$ )	hydrolysierte Menge an Ausgangsverbindung (%)	
	80 Vol.-% Methanol	10 Vol.-% Methanol
1,125	0,5	8,6
2,25	0,9	16,5
4,5	1,8	30,3
9,0	3,5	51,4
18,0	7,0	
36,0	13,4	

hängigkeit des Titrationsverlaufes von Essigsäure in 80 Vol.-proz. Methanol von der Titriergeschwindigkeit mit Hilfe einer Meßkette vom Typus (15) untersucht. Die Auftragung der am  $H\ddot{A}P$  abgelesenen pH-Werte gegen den Quotienten  $\Delta t/\Delta \text{pH}$  (Abb. 3) zeigt, daß man die Titriergeschwindigkeit in 80 Vol.-proz. Methanol nicht größer als  $\text{dpH}/\text{dt} = 0,2 \text{ [min}^{-1}]$  wählen darf, ohne die Verlässlichkeit der Messungen zu beeinträchtigen.

Es drängte sich nun die Frage auf, ob die Reaktion der *Lewis*säuren  $L$  mit der korrespondierenden Base des Lösungsmittels  $S^\ominus$  mit der Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen zumindest so rasch erfolgt, daß dadurch der Titrationsverlauf nicht beeinträchtigt wird.

Zu diesem Zweck machten wir die folgenden Versuche: Lösungen von Essigsäure, p-Nitrophenol und verschiedenen *Lewis*säuren (5a, 5d, 3, 4 und 5) in 80 Vol.-proz. Methanol wurden mit 80 Vol.-proz. methanol. NaOH zur Hälfte neutralisiert und die Anzeige des pH-Meters nach rascher Laugezugabe verfolgt. Die genannten *Bronsted*säuren und diejenigen *Lewis*säuren, die durch Kondensation von Aldehyden mit Meldrumsäure (HM) erhalten wurden, zeigten hierbei keinen Unterschied. Abb. 4 gibt für einige Beispiele die Potentialeinstellung wieder; der End-pH-Wert der Lösungen wurde etwa 60 Sek. nach der Laugezugabe erreicht. Einige Kondensationsprodukte von Ketonen mit Meldrumsäure (3, 4 und 5) verhielten sich unter diesen Bedingungen gänzlich anders: nach der Zugabe von Alkali stieg der pH-Wert zunächst weit über den Endwert an und erreichte diesen asymptotisch von der alkalischen Seite her<sup>8</sup>.

Aus den pH-Werten am  $H\ddot{A}P$  (charakterisiert durch  $c_{HA} = c_{A^\ominus}$  bzw.  $c_L = c_{L-S^\ominus}$ ) wurden gemäß (18) die Dissoziationskonstanten erhalten:

$$K = a_{H^\oplus} \cdot \frac{a_{A^\ominus}}{a_{HA}} = (a_{H^\oplus})_{H\ddot{A}P} \cdot \frac{f_{A^\ominus}}{f_{HA}} \quad (18)$$

Zur Berechnung von  $K$  wurde  $f_{\text{HA}} \sim 1$  gesetzt und  $f_{A^\ominus}$  gemäß der Debye—Hückelschen Grenzbeziehung errechnet<sup>14</sup>:

$$\lg f_{\pm 1} = -\frac{1,8246 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \cdot \sqrt{I}, \quad (19)$$

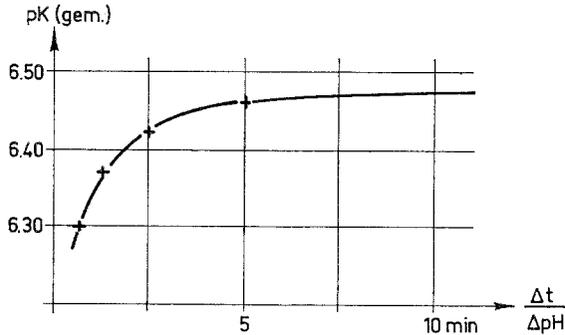


Abb. 3. Messung des pK-Wertes von Essigsäure in 80 Vol.-proz. Methanol in Abhängigkeit von der Titriergeschwindigkeit

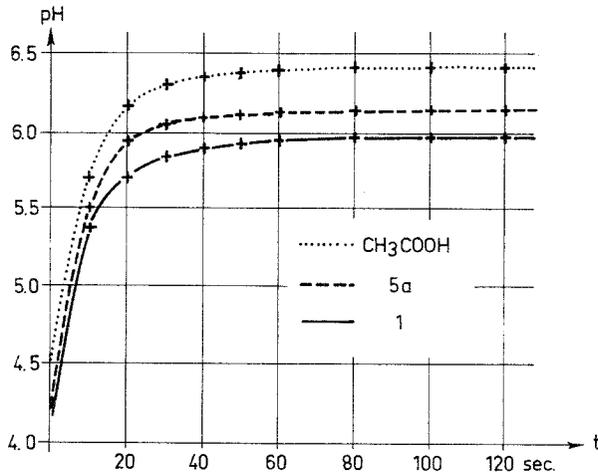


Abb. 4. Potentialeinstellung nach Zugabe von 0,5 Äquivalenten NaOH in 80 Vol.-proz. Methanol

worin  $f_{\pm 1}$  den mittleren Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen,  $I$  die Ionenstärke und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels darstellen. Die Ionenstärke am  $H\ddot{A}P$  lag bei den durchgeführten Messungen

<sup>14</sup> G. Kortüm, „Lehrbuch der Elektrochemie“, 2. Aufl., Weinheim/Bergstr. 1957, p. 162.

Tabelle 8. Vergleich der Meßdaten für die  $pK$ -Werte einiger Carbonsäuren mit Literaturwerten<sup>16</sup>, Methanol/Wasser-Mischungen,  $T = 25,0^\circ\text{C}$

Vol.-% $\text{CH}_3\text{OH}$	$\epsilon^{15}$	$\frac{\lg f_{\pm 1}}{\sqrt{I}} - \lg f_{\pm 1}^{**}$	Ameisensäure			Essigsäure			Benzoesäure		
			$pH^*$	$pK_0$	$pK_0^{16}$	$pH^*$	$pK_0$	$pK_0^{16}$	$pH^*$	$pK_0$	$pK_0^{16}$
20	71,47	0,5870	3,86	3,92	3,919	4,86	4,90	5,011	4,45	4,49	4,514
40	63,49	0,7011	4,13	4,17	4,159	5,35	5,39	5,334	4,94	4,98	4,967
80	44,43	1,1976	5,19	5,27	5,282	6,46	6,54	6,500	6,25	6,33	6,286

\* Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus je zwei Titrationen für die  $pH$ -Werte am  $H\ddot{A}P$ .  
 \*\* Die Ionenstärke am  $H\ddot{A}P$  betrug  $I = 4,0 \cdot 10^{-3}m$ .

im allgemeinen bei  $I = 4,0 \cdot 10^{-3}m$ . Geringere Werte traten nur bei besonders schlecht löslichen Verbindungen auf. Die Dielektrizitätskonstante für 80 Vol.-proz. Methanol beträgt bei  $T = 25^\circ\text{C}$  nach den Messungen von *Albright* und *Gosting*<sup>15</sup>  $\epsilon = 44,43$ . Daraus ergibt sich:

$$\lg f_{\pm 1} = -1,1976 \sqrt{I} = -0,076 \quad (20)$$

Die thermodynamischen  $pK$ -Werte erhält man demnach für die angeführten Bedingungen:

$$\begin{aligned} pK_0 &= (pH)_{H\ddot{A}P} - \lg f_A^\ominus = \\ &= (pH)_{H\ddot{A}P} + 0,076 \quad (21) \end{aligned}$$

Zur Überprüfung der Meßordnung wurden die  $pK$ -Werte einiger Carbonsäuren in 20, 40 und 80 vol.-proz. Methanol, wie oben beschrieben, bei einer Titrationsgeschwindigkeit  $dpH/dt = 0,2 [\text{min}^{-1}]$ , gemessen, mit den *Debye-Hückelschen* Aktivitätskoeffizienten (19) korrigiert und mit den Werten von *Grunwald*, *Bacarella* und Mitarbeitern<sup>16</sup> verglichen (Tab. 8). Diese Autoren haben in einer weiteren Arbeit<sup>17</sup> die Übereinstimmung der von ihnen erhaltenen Werte mit den von *Shedlovsky* und *Kay*<sup>18</sup> konduktometrisch bestimmten

<sup>15</sup> *P. Albright* und *L. Gosting*, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1061 (1946).

<sup>16</sup> *A. Bacarella*, *E. Grunwald*, *H. Marshall* und *E. LeePurlee*, *J. Org. Chem.* **20**, 747 (1955).

<sup>17</sup> *A. Bacarella*, *E. Grunwald*, *H. Marshall* und *E. LeePurlee*, *J. Physic. Chem.* **62**, 856 (1958).

<sup>18</sup> *T. Shedlovsky* und *R. Kay*, *J. Physic. Chem.* **60**, 151 (1956).

Dissoziationskonstanten (innerhalb der Fehlergrenzen beider Methoden) gezeigt. Die von uns gemessenen  $pK$ -Werte stimmen innerhalb einer mittleren Fehlerbreite von  $\pm 0,04$  pH-Einheiten mit den Literaturdaten überein (vgl. Tab. 8).

Nachdem nun die Fragen der Stabilität der *Lewissäuren* gegenüber einer etwaigen Solvolyse und der Verlässlichkeit der durch die automatische Titration erhaltenen  $pK$ -Werte überprüft worden waren, führten wir eine Reihe von Messungen in 80 Vol.-proz. Methanol bei 20° C durch. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Einige Methylenmalonsäureacylale und fast alle substituierten Benzylidenindandione (**6**, **6a** bis **6r** wurden untersucht) waren in 80 Vol.-proz. Methanol so wenig löslich, daß 99 Vol.-proz. Methanol als Titrationsmilieu für diese Verbindungen gewählt werden mußte. Die Titrationsen wurden in diesem Lösungsmittelgemisch mit einer gleichen Meßkette vom Typ (15) wie in 80 Vol.-proz. Methanol verfolgt.

Die absolute Größe des pH-Wertes bestimmten wir aber nicht wie dort durch Eichen der Meßanordnung mittels geeigneter Pufferlösungen, sondern durch Titration von Salicylsäure vor und nach der Titration der zu untersuchenden Verbindung. Den  $pK$ -Wert von Salicylsäure in 99 Vol.-proz. Methanol entnahmen wir den konduktometrischen Messungen von *Goldschmidt*<sup>11</sup> zu

$$(pK)_{\text{Salicylsäure, 99 Vol.-% CH}_3\text{OH, 25}^\circ\text{C}} = 7,17.$$

Als zweite Vergleichssubstanz zur Kontrolle der Steigung der Eichkurve für die Glaselektrode wurde noch 3,5-Dinitrobenzoesäure verwendet ( $pK = 6,72$ )<sup>11</sup>. Der gemessene  $pK$ -Wert für Benzoesäure in 99 Vol.-proz. Methanol ließ sich zwanglos zwischen die Literaturwerte für 95 vol.-proz. und 100proz. Methanol einordnen (vgl. exper. Teil, S. 1272).

Eine Korrektur der Meßresultate in bezug auf die Aktivitätskoeffizienten der einfach geladenen Ionen im Rahmen der *Debye—Hückelschen* Grenzbeziehung war nicht nötig, wenn die Lösungen von Salicylsäure und der zu untersuchenden Verbindung gleiche Ionenstärke besaßen. War dies nicht der Fall, so wurde nach Gln. (19) und (21) korrigiert.

Die Titrationsgeschwindigkeit mußte wegen der langsameren Potentialeinstellung in 99 Vol.-proz. Methanol auf  $dpH/dt = 0,1$  [min<sup>-1</sup>] verringert werden. Die auf diese Weise ermittelten Meßresultate sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

#### 4. Messung der Aciditätskonstanten organischer *Lewissäuren* in Wasser mit 9,1 Vol. % Methanol

Um die Änderung der Gleichgewichtskonstanten mit dem Methanolgehalt der Methanol/Wasser-Mischung verfolgen zu können, war es

Tabelle 9. In 80 und 99 Vol%igem Methanol gemessene  $pK'_L$ -Werte einiger organischer Lewissäuren

Ver- bindung	$pK'_L$ -Werte		Ver- bindung	$pK'_L$ -Werte	
	80 Vol.-%	99 Vol.-% CH <sub>3</sub> OH		80 Vol.-%	99 Vol.-% CH <sub>3</sub> OH
<b>1</b>	6,0	7,9 <sub>5</sub>	<b>11</b>	—	11,2
<b>1a</b>	10,1	11,3	<b>12</b>	—	6,4 (1. Stufe)
<b>1b</b>	7,3	9,2		—	9,5 (2. Stufe)
<b>1c</b>	5,7	7,8 <sub>5</sub>	<b>13</b>	—	10,3
<b>1d</b>	7,1	9,0 <sub>5</sub>	<b>14</b>	—	10,0
<b>1f</b>	6,0 <sub>5</sub>	7,9	<b>6</b>	—	10,5 <sub>5</sub>
<b>1g</b>	6,7	8,5	<b>6c</b>	—	10,4 <sub>5</sub>
<b>1h</b>	6,1 <sub>5</sub>	8,0 <sub>5</sub>	<b>6f</b>	—	10,4 <sub>5</sub>
<b>1i</b>	6,4	8,3	<b>6g</b>	—	11,1
<b>1j</b>	5,4	7,5	<b>6h</b>	—	10,6
<b>1k</b>	4,9	7,0 <sub>5</sub>	<b>6i</b>	—	10,6 <sub>5</sub>
<b>1l</b>	5,1 <sub>5</sub>	7,1 <sub>5</sub>	<b>6j</b>	—	10,0 <sub>5</sub>
<b>1m</b>	5,3 <sub>5</sub>	7,4	<b>6k</b>	—	9,4 <sub>5</sub>
<b>1n</b>	4,9 <sub>5</sub>	6,9 <sub>5</sub>	<b>6l</b>	—	9,7 <sub>5</sub>
<b>1o</b>	5,2 <sub>5</sub>	7,3	<b>6m</b>	—	10,1
<b>1p</b>	4,0	5,9 <sub>5</sub>	<b>6n</b>	—	9,4
<b>1q</b>	—	6,5	<b>6o</b>	—	9,7
<b>1r</b>	5,2 <sub>5</sub>	7,5 <sub>5</sub>	<b>6p</b>	—	8,6 <sub>5</sub>
<b>5a</b>	6,3	8,2	<b>6q</b>	—	8,9
<b>5b</b>	—	8,7	<b>6r</b>	—	9,8 <sub>5</sub>
<b>5c</b>	—	8,5 <sub>5</sub>	<b>7p</b>	—	10,5
<b>5d</b>	5,1	7,3	<b>15</b>	—	8,3 <sub>5</sub>

erforderlich, Messungen in Wasser durchzuführen. Auf Grund der im ersten Abschnitt beschriebenen Zersetzungsreaktion war dies jedoch durch potentiometrische Titration nicht möglich. Wir versuchten deshalb eine Bestimmung mit Hilfe von Puffersystemen bekannter pH-Werte, in denen das Verhältnis der Konzentrationen von Lewissäuren ( $L$ ) und anionischem Basenadditionsprodukt ( $L-S^{\ominus}$ ) mit Hilfe optischer Messungen bestimmt wurde. Die Zersetzungsreaktion, deren Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig bestimmt wurde, ließ sich durch Extrapolation auf den Zeitpunkt  $t = 0$  eliminieren.

Eine bestimmte Methanolkonzentration konnte bei diesen Messungen nicht unterschritten werden, da die Lewissäure bereits vor Zugabe der Pufferlösung vollständig gelöst sein mußte, sollte die eben erwähnte Extrapolation durchgeführt werden können. Da wir die Pufferlösungen stets 1:10 verdünnt haben, betrug die Konzentration an Methanol immer 9,1 Vol.-% (Molenbruch:  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,043$ ). Die pH-Werte der Pufferlösungen änderten sich durch die Zugabe so geringer Methanol-

mengen nur recht wenig, wie durch potentiometrische Messungen festgestellt wurde.

Aus den pH-Werten der Pufferlösungen und den UV-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen von *Lewis*säure (*L*) und *Lewis*säure—Basen-Addukt ( $L-S^{\ominus}$ ) ergeben sich nach Korrektur mit dem Aktivitätskoeffizienten nach Gl. (19) die in Tab. 10 zusammengefaßten  $pK'_L$ -Werte gemäß:

$$pK'_L = (\text{pH})_{\text{Puffer}} - \lg \frac{a_{L-S^{\ominus}}}{a_L} = (\text{pH})_{\text{Puffer}} - \lg \frac{c_{L-S^{\ominus}}}{c_L} - \lg f_{L-S^{\ominus}}. \quad (22)$$

Hierbei wurde aus den bereits weiter oben angegebenen Gründen der Aktivitätskoeffizient  $f_L \sim 1$  gesetzt;  $f_{L-S^{\ominus}}$  wurde gemäß Gl. (19) abgeschätzt.

Tabelle 10. Acidität einiger *Lewis*säuren in Wasser mit 9,1 Vol.-% Methanol,  $T \sim 30^{\circ} \text{C}$

	Verbindung	$pK'_L$	$pK'_L(99\%) - pK'_L(9,1\%)$
5 a	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	5,6 <sub>9</sub>	2,6 <sub>1</sub>
5 d	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	3,7 <sub>7</sub>	3,5 <sub>3</sub>
1	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	5,4 <sub>2</sub>	2,5 <sub>4</sub>
1 p	$\text{p}-\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	3,5 <sub>6</sub>	2,4 <sub>0</sub>
1 r	$\text{o}-\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	4,8 <sub>7</sub>	2,6 <sub>9</sub>

Wie man der Tab. 10 entnehmen kann, sind die Verhältnisse in stark wäßrigem Milieu denen in 99 Vol.-proz. Methanol ganz analog. Bildet man die Differenz der Meßwerte für beide Methanol/Wasser-Mischungen, so ist der Betrag für alle gemessenen Verbindungen ungefähr gleich (Tab. 10). Eine Ausnahme bildet lediglich die Neopentylidenmeldrumsäure (5 d), deren  $pK'_L$ -Wert sich beim Übergang von Wasser in Methanol viel stärker ändert als der anderen *Lewis*säuren.

5. Extrapolation der  $pK'_L$ -Werte auf reines Wasser

In den vorangehenden Abschnitten wurden Messungen in verschiedenen Methanol/Wasser-Mischungen beschrieben. In absolutem Methanol

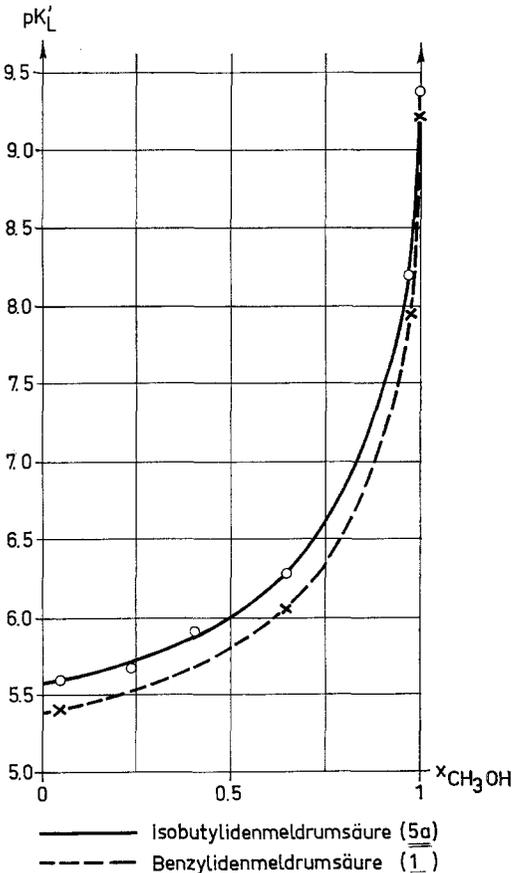


Abb. 5.  $pK'_L$ -Werte organischer Lewis-säuren in Methanol/Wasser-Mischungen

erhielten wir die  $pK'_L$ -Werte auf optischem Wege. Potentiometrische Titratio-nen gestatteten es, je nach der Hydrolysestabi-lität und Löslichkeit der Ver-bindungen den Bereich zwi-schen 40 und 99 Vol.-proz. Methanol zu erfassen. Die im letzten Abschnitt be-schriebene Methode ermög-lichte schließlich auch  $pK'_L$ -Bestimmung im wasser-reichen Milieu. Eine Auf-tragung der gemessenen Konstanten gegen den Mo-lenbruch von Methanol,  $x_{CH_3OH}$  (Abb. 5), legt nahe, auf reines Wasser zu ex-trapolieren. Dies erscheint wegen des flachen Kurven-verlaufs im wasserreichen Gebiet mit ziemlich großer Sicherheit möglich. Die Zah-lenwerte sind in Tab. 11 angeführt.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte weichen von früher angegebenen Acidi-tätskonstanten in Wasser

Tabelle 11.  $pK$ -Werte von zwei substituierten Methylenmeldrum-säuren in reinem Wasser (extrapoliert)

	Substituent	$pK'_L(H_2O)$	$pK'_{3,4}$
5 a	$(CH_3)_2CH-$	5,5	—
1	$C_6H_5$	5,3	4,5

ziemlich stark ab<sup>3, 4</sup>. Die Unterschiede sind auf zwei Ursachen zurückzuführen: In 60 Vol.-% Äthanol<sup>3, 4</sup> kann beim *HÄP* bei langsamer Titration bereits eine beträchtliche Menge der eingesetzten *Lewis*säure hydrolysiert sein, so daß ein Misch-p*K*-Wert von *Lewis*säure und aktiver Methylenverbindung [in den betrachteten Fällen handelt es sich stets um Meldrumsäure (*HM*)] gemessen wird. Ferner erscheint die in den zitierten Arbeiten verwendete Methode zur Extrapolation der p*K*-Werte auf reines Wasser nicht gerechtfertigt, da sich die Aciditätskonstanten von Carbonsäuren und *Lewis*säuren beim Übergang von Methanol auf Wasser recht unterschiedlich ändern.

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

Alle eingesetzten Substanzen wurden, wenn nicht anders angegeben, bis zur Schmelzpunkt Konstanz umkristallisiert. Sämtliche Neutralisationsäquivalente stimmten innerhalb weniger Prozente mit den zu fordernden Werten überein. Lediglich *m*-Cl-, *m*-Br- und *m*-NO<sub>2</sub>-Benzylidenmeldrumsäure (**1k**, **1n** und **1q**) waren so schlecht zu reinigen, daß sie auch nach oftmaligem Umkristallisieren bis zu 7% Meldrumsäure enthielten. In diesen Fällen wurde der Meldrumsäuregehalt aus dem Neutralisationsäquivalent bestimmt und die Lage des *HÄP* entsprechend korrigiert.

Sämtliche *Schmelzpunktbestimmungen* wurden auf dem Apparat nach *Kofler* durchgeführt.

Alle *Ausbeuteangaben* beziehen sich auf Proz. d. Th. Alle *Verdünnungen* — wenn nicht ausdrücklich angegeben — erfolgten stets mit dem genannten Lösungsmittel.

Als *Lösungsmittel* dienten: destill. Wasser (Anlage im Institut), Methanol (p. a. Merck) und absol. Methanol.

*Absol. Methanol*: Methanol (p. a. Merck) wurde durch Behandeln mit Mg (10 g/2 l Methanol), Destillation über eine 40-cm-Füllkörperkolonne, nachfolgende zweimalige Destillation über p. a. Sulfanilsäure von Wasser, sauren und basischen Verunreinigungen befreit<sup>19</sup>. Der Wassergehalt des so bereiteten Methanols betrug auf Grund einer Titration nach *K. Fischer*<sup>20</sup> 0,008 Vol.-%. Dies war entsprechend den Angaben von *Kolthoff*<sup>10</sup> ausreichend, wonach sich ein Wassergehalt bis zu etwa 0,04 Vol.-% nicht störend auf die Bestimmung von p*K*-Werten auswirkt.

Die *Natriummethoxidlösung* wurde durch Auflösen von metall. Na in entsprechender Menge in absol. Methanol (s. oben) erhalten, ihr Gehalt nach Verdünnen mit Wasser durch acidimetrische Titration bestimmt.

*Indikatoren*: Neutralrot, Merck; Bromphenolblau und Bromkresolgrün, Dr. Th. Schuchardt.

Die zur Titration eingesetzten *Carbonsäuren* (Benzoe-, 3,5-Dinitrobenzoe-, Salicyl-, Ameisen- und Essigsäure) waren p. a.-Präparate der Firmen Merck bzw. Dr. Th. Schuchardt.

<sup>19</sup> auch: *M. Pestemer*, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951).

<sup>20</sup> *E. Eberius*, „Wasserbestimmung mit *Karl-Fischer*-Lösung“, 1. Aufl., Weinheim/Bergstr. 1958, p. 58ff.

Zur *Thermostatierung* wurde ein Umlaufthermostat der Fa. Lauda, Type NBSD, verwendet.

Die *UV-Absorptionsspektren* wurden auf einem schreibenden UV-Gerät der Fa. Bausch & Lomb, Spectronic 505, aufgenommen. Die thermostatierbaren *Vakuummantelkühvetten* (Quarz, 1,0 cm Schichtdicke) wurden nach den Angaben von Univ.-Doz. Dr. J. Derkosch in der Glasschmelze Heraeus, Hanau, hergestellt.

Die *potentiometrischen Titrationsen* wurden mit einem Titriergerät der Fa. Radiometer, Kopenhagen, bestehend aus einem Titrator TTT 1a, einem Titrigraphen SBR 2b und einer automatischen Mikrobürette SBU 1, durchgeführt. Titriert wurde in einem Titriergefäß 9930/00 der Fa. Schott und Gen., Jenaer Glas, welches, mit thermostatierbarem Außenmantel versehen, zur Titration unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß geeignet ist. Die Thermostatierung besorgte ein Einhängthermostat der Fa. Haake, Berlin.

*Elektroden*: Als Meßkette diente für 99 Vol.-proz. Methanol eine Jenaer Glaselektrode, Type HA, und eine „Thalamid“-Bezugselektrode; für alle anderen Methanol/Wasser-Mischungen wurde eine Glaselektrode vom Typ U in Verbindung mit einer Kalomel-Bezugselektrode verwendet.

*Titerlösungen*: 0,5*n*-NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. in der jeweiligen Methanol/Wasser-Mischung.

## 2. Hydrolyse von *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (1a)

0,2 g ( $0,73 \cdot 10^{-3}$  Mol) *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (1a) wurden in 30 ml Äthanol gelöst, mit 5 ml wäbr. 1*n*-NaOH versetzt und nach etwa 50 Stdn. aufgearbeitet. Durch Ansäuern, Ausäthern und Umkrist. wurden 0,069 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd isoliert (60%). Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmp. mit einer authent. Probe. Da die optischen Versuche quantitative Hydrolyse anzeigen, dürfte die Ausbeute von 60% auf Verluste bei der Aufarbeitung zurückzuführen sein.

## 3. Hydrolyse von Cyclohexylidenmeldrumsäure (2)

2,0 g ( $8,9 \cdot 10^{-3}$  Mol) Cyclohexylidenmeldrumsäure (2) wurden in 10 ml wäbr. 1*n*-NaOH gelöst und bei Zimmertemp. stengelassen. Nach 1 Stde. bzw. nach 2 Stdn. wurde mit je 3mal 30 ml Äther extrahiert. Die jeweils vereinigten Ätherextrakte wurden getrocknet und über eine 20 cm Füllkörperkolonne auf etwa 3 ml eingengt, mit überschüssigem *Brady*-Reagens versetzt und die auskrist. 2,4-Dinitrophenylhydrazone aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 159—161°, Mischschmp. mit authent. Cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon ohne Depression. Sie waren dünnschichtchromatographisch einheitlich (Kieselgel G, Benzol/Essigester 20 : 1), der *R<sub>f</sub>*-Wert mit dem von Cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon identisch. Die Mutterlauge des Kristallisats, welches aus dem nach 2stdg. Reaktionsdauer erzielten Ätherextrakt hergestellt wurde, enthielt neben dem Cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon größere Mengen von Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon und zeigte somit die Hydrolyse der primär gebildeten Meldrumsäure zu Malonsäure und Aceton an.

Nach dem zweiten Ausäthern (2stdg. Reaktionsdauer) wurde angesäuert, wobei 0,24 g eines Produktes vom Schmp. 67—94° C anfielen, das sich nach dem Umkristallisieren als identisch mit dem Ausgangsprodukt erwies. Durch zweimaliges Ausäthern wurden noch 0,42 g Meldrumsäure isoliert.

## 4. Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit

Der Meßvorgang wird am Beispiel der p-Methylbenzylidenmeldrumsäure (**1 g**) beschrieben; 33,2 mg ( $1,35 \cdot 10^{-4}$  Mol) p-Methylbenzylidenmeldrumsäure werden in 25 ml Methanol gelöst, 1:10 verdünnt; alles bei 25,0° C ther-

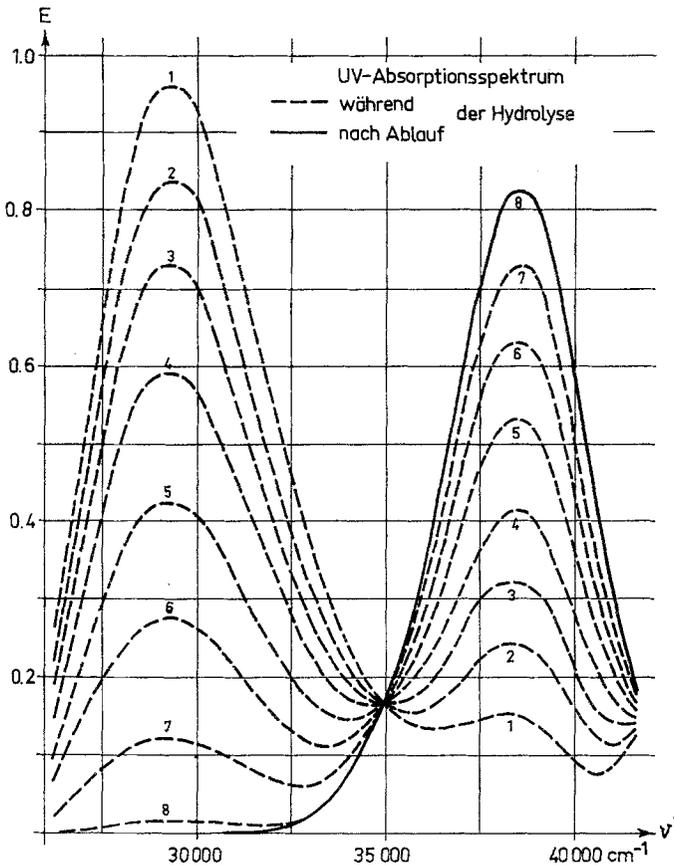


Abb. 6. UV-Spektrum im Verlauf der Hydrolyse von p-Methylbenzylidenmeldrumsäure (**1 g**) bei  $T = 25,0^\circ\text{C}$  in 10 Vol.-proz. Methanol,  $\text{pH} = 1,1$

mostatiert. Die Reaktion wird durch Mischen von 1 ml obiger Lsg. mit 9 ml 0,1*n*-HCl, die ebenfalls auf 25° C thermostatiert war, gestartet. Nach Überführen der Lösung in die bereits thermostatierte Küvette wurde in verschiedenen Zeiträumen das gesamte Spektrum durchfahren und die Wellenlänge als Funktion der Zeit festgehalten. Dabei ergab sich das in Abb. 6 dargestellte Bild. Durch Interpolation konnte daraus das gesamte UV-Spektrum für jeden gewünschten Zeitpunkt erhalten werden. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden zwei Wellenlängen ausgewählt, die möglichst nahe einem Maximum der Absorptionskurve lagen. Die Auftragung

von  $\lg [E'(t) - E'_\infty]$  gegen  $t$  ergab eine Gerade (Abb. 7). Für die Geschwindigkeitskonstanten erhält man nach (11):

$$\lambda = 340 \text{ m}\mu \quad k = 2,169 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\lambda = 260 \text{ m}\mu \quad \frac{k = 2,155 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}{k = 2,162 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}$$

Die Werte für die anderen Verbindungen in Tab. 4 wurden auf dieselbe Art ermittelt. Ihre Reproduzierbarkeit wurde am Beispiel der Benzylidenmeldrumsäure untersucht. Für zwei verschiedene Zersetzungsversuche wurden  $k = 1,947$  bzw.  $1,910 \cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$  erhalten. Die Reproduzierbarkeit ist also besser als  $\pm 1\%$ .

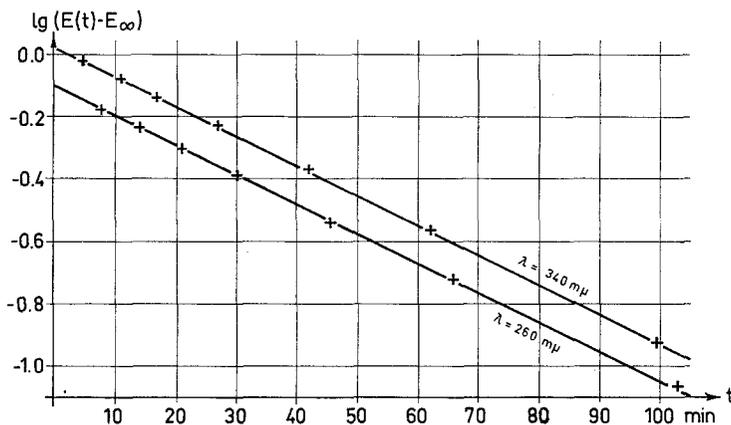


Abb. 7. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von p-Methyl-benzylidenmeldrumsäure (**1 g**) in 10 Vol.-proz. Methanol bei  $T = 25,0^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1,1$

Die beschriebene Methode konnte in allen Fällen angewandt werden, ausgenommen die Hydrolyse aliphatisch substituierter Methylenmeldrumsäuren in alkalischem Milieu, da sich in diesem Fall die UV-Spektren von Ausgangs- und Endsystem zu wenig unterscheiden.

##### 5. Bestimmung der Aciditätskonstanten in absol. Methanol

Die Bestimmung der  $\text{p}K'_L$ -Werte wird am Beispiel der Neopentylidenmeldrumsäure (**5d**) beschrieben:

33,2 mg Bromphenolblau wurden in 25 ml Methanol gelöst, Verdünnung 1 : 10 ergab eine  $1,98 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ -Lösung. 1 ml dieser Lösung wurde mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt (Lsg. 1 in Abb. 8); 1 ml wurde mit 1 ml  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ n}$ - $\text{NaOCH}_3$ -Lösung versetzt und auf 10 ml aufgefüllt (Lsg. 2). 27,0 mg Neopentylidenmeldrumsäure (**5d**) wurden in 9 ml  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ n}$ - $\text{NaOCH}_3$ -Lösung gelöst und mit 1 ml Indikatorlösung versetzt (Lsg. 3); 24,5 mg Neopentylidenmeldrumsäure mit 5 ml  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung und 1 ml Indikatorlösung wurden auf 10 ml aufgefüllt (Lsg. 4).

Die UV-Absorptionsspektren dieser vier Lösungen wurden im Bereich zwischen 600 und 340  $\text{m}\mu$  aufgenommen (Abb. 8). Erwartungsgemäß führen

die vier Kurven durch einen isobestischen Punkt, der bei 488 m $\mu$  liegt. Zur Auswertung wurde der Quotient (23)

$$\frac{|E - E_{HI}|}{|E - E_{I^{\ominus}}|} = \frac{c_{I^{\ominus}}}{c_{HI}} \quad (23)$$

bei verschiedenen, vom isobestischen Punkt genügend weit entfernten Wellenlängen für Lsg. 3 und Lsg. 4 berechnet. Die dabei auftretenden Schwankungen können der Tab. 12 entnommen werden.

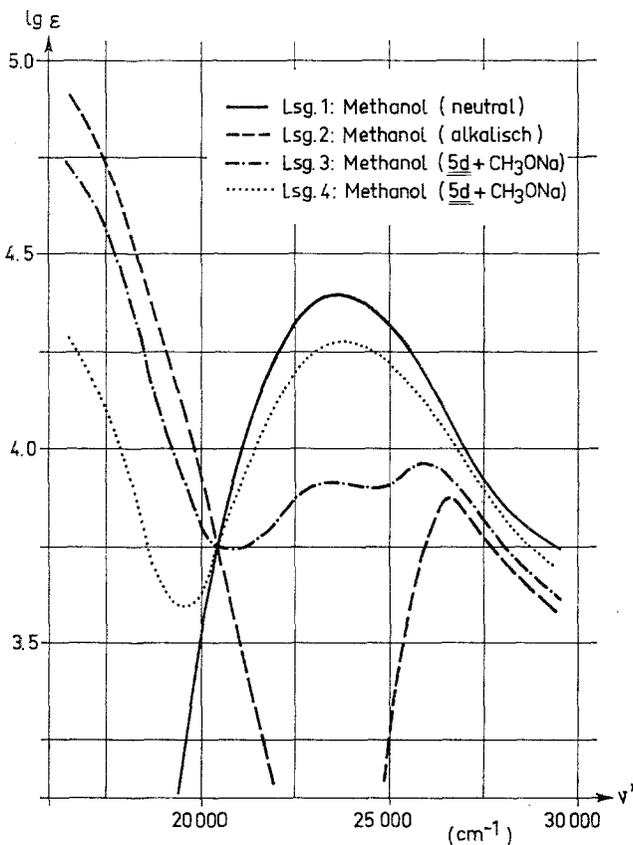


Abb. 8. UV-Absorptionsspektrum von Bromphenolblau (9) in Methanol und Bestimmung des  $pK'_L$ -Wertes von Neopentylidenmeldrumsäure (5 d)

Aus den Verhältnissen  $c_{I^{\ominus}}/c_{HI}$  erhält man nun, nachdem aus den Einwaagen und den Indikatorkonzentrationen  $c_L$  und  $c_{[L-S]^{\ominus}}$  berechnet worden waren, die folgenden Werte für  $K$  (Tab. 13).

Sämtliche anderen Bestimmungen wurden in der beschriebenen Weise durchgeführt.

6. *Potentiometrische Titrationsen in Methanol/Wasser-Mischungen. Eichung der Glaselektrode, Typ U*

Die Eichung der Glaselektrode wurde bei 25° C mittels verschiedener Na-Citrat- und Na-Borat-Pufferlösungen<sup>13</sup> durchgeführt. Dabei ergaben sich

Tabelle 12. Schwankung von  $c_I^{\ominus}/c_{HI}$  bei verschiedenen Wellenlängen

$j$	(m $\mu$ )	$c_I^{\ominus}/c_{HI}$	
		Lösung 3	Lösung 4
1	560	1,964	0,301
2	540	1,851	0,301
3	470	1,982	0,312
4	450	1,966	0,321
5	430	2,026	0,314
6	410	2,045	0,329
7	390	2,049	0,330
		1,983	0,315

Tabelle 13. Berechnung von  $K$

	Einwaage		nach Indikatorzugabe		$K$
	$c_L \cdot 10^2$ mol/l	$c_{[L-B]}^{\ominus}$	$c_L \cdot 10^2$ mol/l	$c_{[L-B]}^{\ominus}$	
Lsg. 3	0,145	1,125	0,146	1,124	3,88
Lsg. 4	0,527	0,625	0,527	0,625	3,77

$K = 3,83$

Tabelle 14. Eichung der Glaselektrode, Type U, mittels verschiedener Pufferlösungen<sup>21</sup> bei 25° C

pH-Pufferlsg.	pH-Anzeige	Korrektur (25° C)	Temp.-Korr.	Korrektur (20° C)
2,0	1,95	+ 0,05	+ 0,08	— 0,03
4,0	3,98	+ 0,02	+ 0,04	— 0,02
6,0	5,99	+ 0,01	+ 0,01	0,00
6,5	6,5	(Nullpunkt)		
8,0	7,99	+ 0,01	— 0,03	+ 0,04
10,0	9,95	+ 0,05	— 0,06	+ 0,11

nur sehr geringe Abweichungen (Tab. 14). Zur Festlegung des Nullpunktes diene eine Phosphatpufferlösung mit einem pH = 6,5. Da für 25° C gemäß Gl. (24) eine Skalendehnung des pH-Meters um 1,7% gegenüber 20° C, der Eichtemperatur der Skala des pH-Meters, erforderlich war, erhält man nach Abzug der Temperaturkorrektur die Eichkurve für 20° C. Die Abweichung bei 20° C, die den reinen Fehler

$$E = E_0 - \frac{RT}{0,4343 \cdot F} \cdot \text{pH} \quad (24)$$

der Glaselektrode darstellt, liegt bis etwa  $\text{pH} = 8,5$  unter der Reproduzierbarkeitsgrenze der  $\text{pH}$ -Werte einzelner Pufferlösungen. Das darauffolgende Ansteigen der Korrektur für  $\text{pH} > 8,5$  ist offenbar auf einen, durch die Behandlung der Glaselektrode während der Titrationsen mit Methanol schon bei kleineren  $\text{pH}$ -Werten auftretenden Alkalifehler der Glaselektrode zurück-

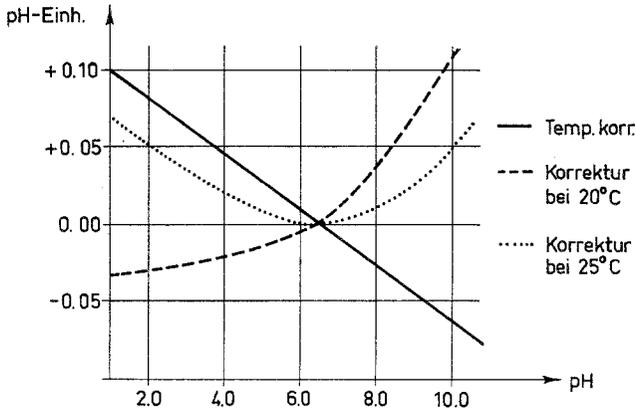


Abb. 9. Eichung der Glaselektrode „Jena, Type U“

führen. An den einzelnen Meßresultaten wurden die aus Abb. 9 abgelesenen Korrekturen angebracht.

#### 7. Durchführung der Messungen in 40-, 60- und 80 Vol.-proz. Methanol

Die Messungen wurden in der von Schwabe<sup>12</sup> empfohlenen Art und Weise durchgeführt. Zwischen den einzelnen Titrationsen wurde die Elektrode in reinem Wasser gewässert und mit einer Pufferlösung  $\text{pH} = 6,5$  auf richtigen Nullpunkt eingestellt.

Bei Titrationsen in 80 Vol.-proz. Methanol zeigte die Glaselektrode recht bald Abnützerscheinungen, die sich in einem starken Schwanken des Nullpotentials äußerten und die Verlässlichkeit der Resultate stark beeinträchtigten. Durch Wässern in 0,1*n*-HCl ließ sich die Elektrode wieder regenerieren. Aus den vom Titrigraphen aufgezeichneten Kurven wurden Äquivalenz- und Halbäquivalenzpunkt graphisch bestimmt. Dann wurde eine Korrektur gemäß Abb. 9 angebracht, und schließlich eine Korrektur der Ergebnisse mittels der aus der Ionenstärke berechneten Einzelionenaktivitätskoeffizienten vorgenommen (vgl. S. 1258). Die Verlässlichkeit der so erhaltenen Resultate wurde mit Literaturwerten überprüft (Tab. 8).

#### 8. Eichung der Glaselektrode, Type HA, und Durchführung der Messungen in 99 Vol.-proz. Methanol

In 99 Vol.-proz. Methanol zwangen die starken Schwankungen des Nullpotentials mit steigendem Methanolgehalt der Mischungen anders vorzugehen.

Nach *Grünwald* und Mitarbeiter<sup>17</sup> ist es zweckmäßig, die Elektrode nur mit einem einzigen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch zu behandeln. Vor der ersten Messung ließen wir deshalb die Elektroden mehrere Wochen in 99 Vol.-proz. Methanol quellen, bis sie den pH bestimmter Pufferlösungen reproduzierbar anzeigt. Um den Einfluß der Schwankungen des Potentials der Glaselektrode auszuschalten, wurden Lösungen von Salicylsäure ( $1,995 \cdot 10^{-4}$  Mol/25 ml) vor und nach der Messung der unbekanntem Verbindung titriert. Die Differenzen der pH-Werte am *HÄP* von Salicylsäure und der zu messenden Verbindungen wurden gemäß Abb. 9 (Temperaturkorrektur), und wenn nötig gemäß Gln. (19) und (21), korrigiert. Der *pK*-Wert von Salicylsäure wurde aus den Arbeiten von *Goldschmidt* und *Aas*<sup>11</sup> durch Interpolation zu  $pK_{\text{Salicylsäure, 99 Vol.-proz.-CH}_3\text{OH, 25}^\circ\text{C}} = 7,17$  erhalten.

Um die Verlässlichkeit dieser Meßmethode zu überprüfen, wurde der *pK*-Wert von 3,5-Dinitrobenzoesäure in gleicher Weise bestimmt und mit dem (interpolierten) Literaturwert<sup>11</sup> verglichen. Bei Benzoesäure liegen zu wenig Daten für eine derartige Interpolation aus der Literatur vor, das von uns gefundene Meßergebnis läßt sich aber recht gut zwischen die Literaturwerte für 95 und 100 Vol.-proz. Methanol einordnen (vgl. Tab. 15).

Tabelle 15. Überprüfung der Meßdaten in 99 vol.-proz. Methanol  
*pK<sub>s</sub>*-Werte bei 25° C

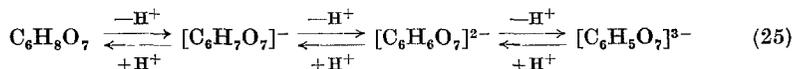
Verbindung	eigene Messung	Literatur
Benzoesäure	8,55	$\left\{ \begin{array}{l} 9,38 \text{ (100 Vol.-\%)}^{16} \\ 7,47 \text{ (95 Vol.-\%)}^{11} \end{array} \right.$
3,5-Dinitrobenzoesäure	6,73	6,72 <sup>11</sup>

Die Konzentrationen betragen bei allen Titrationen, wo die Löslichkeit der Verbindung es gestattete,  $2,0 \cdot 10^{-4}$  Mol/25 ml =  $0,8 \cdot 10^{-2}m$ . Waren die Verbindungen zu wenig löslich, so wurde im doppelten bzw. vierfachen Volumen titriert.

*Titriergeschwindigkeit:* In 99 Vol.-proz. Methanol wurde mit einer Geschwindigkeit  $dpH/dt = 0,1$  [ $\text{min}^{-1}$ ], in allen anderen Lösungsmittelgemischen mit  $dpH/dt = 0,2$  [ $\text{min}^{-1}$ ] titriert. Bei Ameisensäure und bei Salicylsäure mußte wegen des flachen Kurvenbeginnes in 20- und 40 Vol.-proz. Methanol die Geschwindigkeit ebenfalls auf die Hälfte reduziert werden.

#### 9. Bestimmung der Aciditätskonstanten in Wasser mit 9,1 Vol.-% $\text{CH}_3\text{OH}$

Die Bereitung der wäbr. Pufferlösungen erfolgte gemäß den Angaben im Biochemischen Taschenbuch<sup>19</sup>. Für die Messungen wurden die Puffersysteme Natriumcitrat/Salzsäure und Natriumcitrat/Natronlauge verwendet. Die Ionenstärken dieser Puffersysteme berechnen sich nach der Stöchiometrie der Dissoziation der Citronensäure (Gl. 25) unter Vernachlässigung kleiner Größen zweiter Ordnung wie in Tab. 16 angegeben.



Die Dielektrizitätskonstante für 9,1 Vol.-proz. Methanol wurde durch Interpolation abgeschätzt<sup>15</sup> zu  $\epsilon = 75,6$ . Mit ihrer Hilfe wurden die mittleren

Tabelle 16. Ionenstärken in Citronensäurepuffern (genähert)

0,1*m*-Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>-Lsg., 0,1*n*-HCl  
*b* = Vol.-% HCl-Lsg. im Gemisch

<i>b</i>	$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$
$0 < b < 50$	$0,3 - \frac{0,4b}{100}$
$50 < b < 66,7$	$0,2 - \frac{0,2b}{100}$
$66,7 < b < 100$	$\frac{0,1b}{100}$
0,1 <i>m</i> -Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> -Lsg., 0,1 <i>n</i> -NaOH	
<i>b</i> = Vol.-% NaOH-Lsg. im Gemisch	
$0 < b < 50$	$I = 0,3$

Einzelionenaktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen nach Gl. (19) berechnet. Sie sind in Tab. 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17. Mittlerer Einzelionenaktivitätskoeffizient einwertiger Ionen in Natriumcitratpufferlösungen nach Zugabe von 1 ml CH<sub>3</sub>OH/10 ml Pufferlösung\*

pH (H <sub>2</sub> O)	<i>b</i> Vol.-% HCl	<i>I</i>	$-\lg f_{\pm} (T = 25^\circ \text{C}, \epsilon = 75,6)$
2,0	69,4	0,0632	0,135
3,0	59,7	0,0733	0,146
3,5	53,2	0,0852	0,157
4,0	44,0	0,1128	0,181
4,5	28,1	0,1707	0,222
5,0—6,5	NaOH	0,2730	0,281

Der pH-Wert aller Pufferlösungen änderte sich bei der Zugabe von 9,1 Vol.-% Methanol um etwa 0,05 pH-Einheiten. Diese Änderung liegt somit am Rande der Reproduzierbarkeitsgrenze der Meßwerte. Sämtliche *pK*-Werte

\* Die *Debye—Hückelsche* Grenzbeziehung ist im allgemeinen nur bis  $\sqrt{I} = 0,1$  mit Fehlern bis zu wenigen % in  $\lg f_{\pm}$  erfüllt, doch werden die obigen Aktivitätskoeffizienten nur zur näherungsweisen Korrektur der gemessenen *pK*-Werte verwendet.

wurden deshalb mit einer darauf Rücksicht nehmenden Korrektur von + 0,05 pH-Einheiten versehen.

Die Ausführung der Messung und die Berechnung des  $pK'_L$ -Wertes soll am Beispiel der Benzylidenmeldrumsäure (1), bei welcher die Zersetzungsgeschwindigkeit

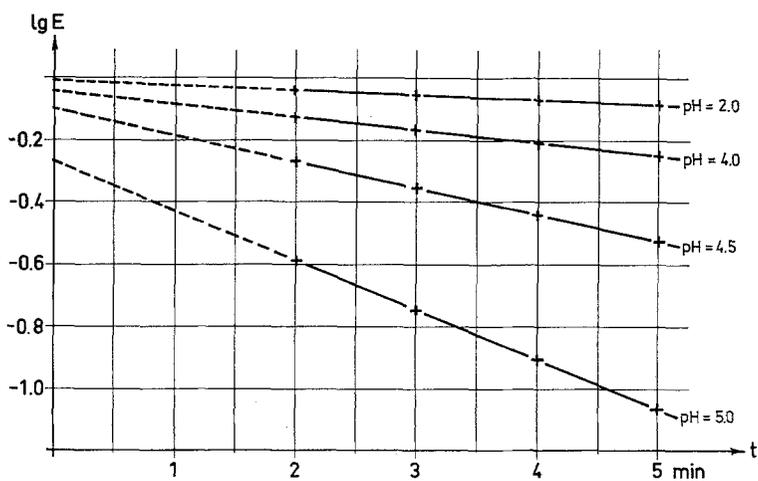


Abb. 10. Messung der Aciditätskonstanten von Benzylidenmeldrumsäure in Wasser mit 9,1 vol.-proz. Methanol,  $\lambda = 325 \mu$ ,  $T \sim 30^\circ\text{C}$ , Pufferlösung: Natriumcitrat<sup>21</sup>

reaktion ihre größte Geschwindigkeit aufwies, beschrieben werden: Eine methanol. Lösung von Benzylidenmeldrumsäure wurde mit verschiedenen Na-Citratpufferlösungen 1:10 verdünnt und die Extinktion der Lösungen bei  $\lambda = 325 \mu$  als Funktion der Zeit gemessen. Die Extrapolation auf den Zeitpunkt  $t = 0$  erfolgte wie in Abb. 10 gezeigt. Wie man dieser Abbildung

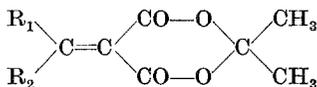
Tabelle 18. Berechnung des  $pK'_L$ -Wertes von Benzylidenmeldrumsäure aus den Meßdaten

$pH(\text{H}_2\text{O})$	$pH(\text{CH}_3\text{OH}, 9,1\%)$	$E(t=0)$	$\lg \frac{ E_L - E_{pH} }{ E_{pH} - E_{[L-S]^\ominus} }$	$pK'_L$	$p\bar{K}'_L$
2,0	—	0,985	—	—	—
4,0	4,05	0,911	— 1,09	5,32	} 5,42
4,5	4,55	0,810	— 0,66	5,43	
5,0	5,05	0,536	— 0,08	5,41	
10,0	—	0,000	—	—	—

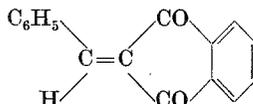
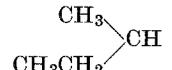
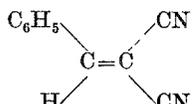
entnehmen kann, ist die lineare ( $\lg E$ )- $t$ -Beziehung für alle verwendeten Puffersysteme gut erfüllt. Aus den Extinktionswerten wurde der  $pK'_L$ -Wert bestimmt nach:

$$pK'_L = \text{pH}_{(9,1\% \text{ CH}_3\text{OH})} - \lg \frac{|E_L - E_{\text{pH}}|}{|E_{\text{pH}} - E_{[L-S]^\ominus}|} - \lg f_{[L-S]^\ominus} \quad (26)$$

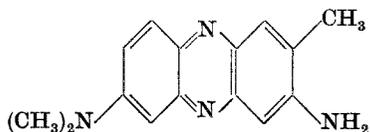
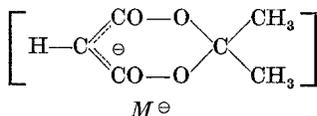
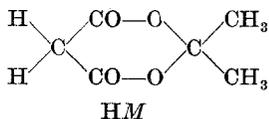
## Formelübersicht:

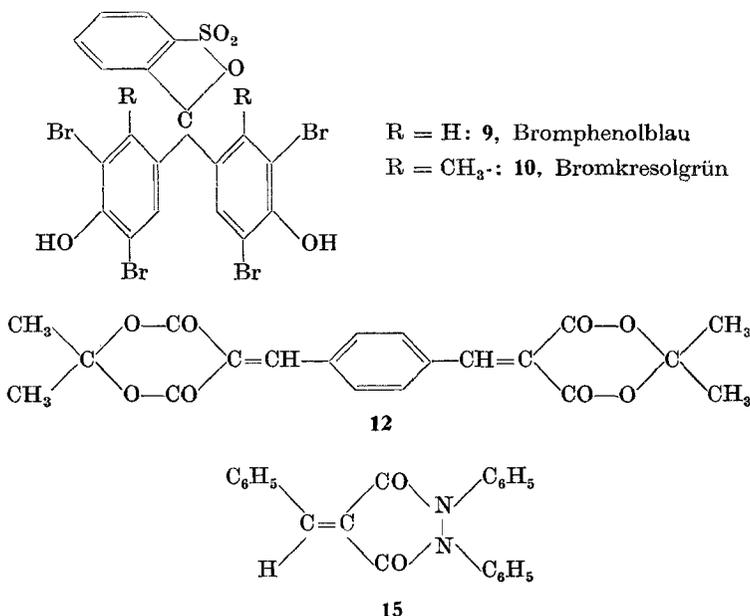


	R <sub>1</sub> =	R <sub>2</sub> =	R <sub>1</sub> =	R <sub>2</sub> =
<b>1:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		
<b>1a:</b>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1j:</b>	p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1b:</b>	p-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1k:</b>	m-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1c:</b>	m-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1l:</b>	o-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1d:</b>	o-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1m:</b>	p-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1e:</b>	p-HO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1n:</b>	m-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1f:</b>	m-HO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1o:</b>	o-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1g:</b>	p-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1p:</b>	p-O <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1h:</b>	m-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1q:</b>	m-O <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1i:</b>	o-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>1r:</b>	o-O <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
			<b>1s:</b>	p-CH <sub>3</sub> CONH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>2:</b>	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		<b>11:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH = CH
<b>3:</b>	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		<b>13:</b>	α-Furyl
<b>4:</b>	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>		<b>14:</b>	α-Thienyl

	R <sub>1</sub> =	R <sub>2</sub> =		
<b>5a:</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H		<b>6</b>
<b>5b:</b>		H		<b>7</b>
<b>5c:</b>	Cyclohexyl	H		
<b>5d:</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H		

Bei den Verbindungen **6** und **7** besitzen die Buchstaben **a** bis **s** genau dieselbe Bedeutung wie bei **1**.

**8, Neutralrot**



Die Zahlenwerte sind in Tab. 18 zusammengefaßt. Das endgültige Resultat wurde durch Mittelung der Ergebnisse für die Pufferlösungen  $\text{pH} = 4,5$  und  $\text{pH} = 5,0$  erhalten. Der Wert für die Lösung  $\text{pH} = 4,0$  wurde nicht verwendet, da er vom  $\text{p}K'_L$ -Wert zu weit entfernt liegt und deshalb mit größeren Fehlern als die beiden anderen Werte behaftet sein dürfte.

Sämtliche anderen Messungen wurden in der gleichen Weise ausgeführt. Im Bausch & Lomb-Spektrometer erfolgte keine Thermostatierung der Küvetten bei diesen Messungen, weshalb die Temperatur während der Messungen zwischen  $25^\circ \text{C}$  und etwa  $30^\circ \text{C}$  schwankte, wie Kontrollmessungen zeigten.

### Erratum

In der 1. Mitt. über die Emulsionspolymerisation von Vinylacetat (von *J. W. Breitenbach*, *H. Edelhauser* und *R. Hochrainer*, *Mh. Chem.* **99**, 625 [1968]) wurden irrtümlich im Kopf der Tab. 6 (S. 632) als Zeiteinheit Stunden angegeben; es soll richtig heißen: Tage.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österr. Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1010 Wien. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Alois Hailwax, Paracelsusgasse 8, A-1030 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien.