

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

**Einführung neuer Sauerstoff-Funktionen in Carotinoiden \***

Verschiedene Forschergruppen haben sich mit der Einführung von Sauerstoff-Funktionen in das  $\beta$ -Carotin-Molekül beschäftigt<sup>1-4</sup>. Dabei zeigte sich, daß sowohl Carbonyl- als auch Hydroxylgruppen eingeführt werden können, ohne daß das konjugierte System verändert wird.

So z. B. haben L. WALLCAVE und L. ZECHMEISTER<sup>1</sup> 4-Hydroxy- $\beta$ -Carotin aus Retrodehydro- $\beta$ -Carotin durch Behandeln mit  $\text{BF}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. 4-Keto- $\beta$ -Caro-

tin und 4,4'-Diketo- $\beta$ -Carotin stellten F. J. PETRACEK und L. ZECHMEISTER<sup>2</sup> aus  $\beta$ -Carotin dar.

O. ISLER<sup>3</sup> gelang die Synthese des 4,4'-Diketo- $\beta$ -Carotins aus Isozeaxanthin durch Oxydation mit  $\text{MnO}_2$ .

\* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 20. November 1963.

<sup>1</sup> L. WALLCAVE und L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4495; F. J. PETRACEK und L. ZECHMEISTER, ebenda 78 (1956) 3188.

<sup>2</sup> F. J. PETRACEK und L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1427.

<sup>3</sup> O. ISLER, *Chimia* 4 (1956) 97.

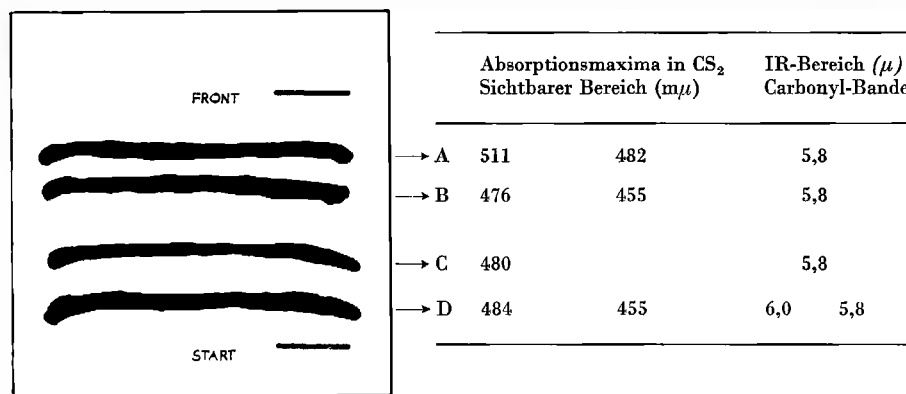


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm der Zone 2 aus Säulenchromatogramm. I.aufmittel: Benzol

Einen einfachen Weg zur Darstellung der 4,4'-Keto- und 4,4'-Hydroxyderivate beschrieben BODEA, NICOARA, TAMAS und MANTSCH<sup>4</sup>, indem sie  $\beta$ -Carotin mit Tetralinhydroperoxyd oxydierten.

Gemeinsam ist allen diesen Reaktionsprodukten, daß der Sauerstoff in 4-Stellung eintritt, während bei natürlichen O-haltigen Carotinoiden die Sauerstoff-Funktion hauptsächlich in 3-Stellung liegt. Uns interessierte aus verschiedenen Gründen, in welche Stellung der Sauerstoff eintritt, wenn bereits an definierten Stellen des Ringes Sauerstoff-Funktionen vorhanden sind. Insbesondere suchten wir zu ergründen, welche Produkte bei der Oxydation von  $\beta$ -Carotinepoxyden entstehen können.

KARRER und JUCKER<sup>5</sup> stellten das Mono- und Di-epoxyd des  $\beta$ -Carotins durch Behandeln mit Phthalmonopersäure in ätherischer Lösung dar. Bei der Auftrennung der Reaktionsprodukte in der Chromatographiersäule [Füllmaterial: Ca(OH)<sub>2</sub>; Laufmittel: Petroläther] erhielten KARRER und JUCKER folgende nach abnehmender Polarität geordnete Zonen:

1. Zone	2 cm	orange-gelb
2. Zone	4 cm	rot-orange
3. Zone	3 cm	gelb
4. Zone	8 cm	orange
5. Zone	9 cm	orange
6. Zone	2 cm	gelb

Aus Zone 4 konnte Luteochrom isoliert werden. Zone 5 bestand hauptsächlich aus  $\beta$ -Carotindiepoxyd, während in Zone 6  $\beta$ -Carotinmonoepoxyd gefunden wurde. Die Zonen 1, 2 und 3 wurden von KARRER und JUCKER nicht genau identifiziert. Die Vielfalt der Zonen läßt erkennen, daß die Reaktion nicht eindeutig verläuft.

Den polaren Produkten, die im obersten Teil der Säule haften, galt unser Interesse. Die Methode zur Epoxylier-

ung haben wir von KARRER und JUCKER übernommen. Bei der ersten Auftrennung in der Chromatographiersäule verwandten wir mit Erfolg basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Merck-Aktivität IV und als Laufmittel Petroläther. Die hierbei entstehenden obersten Zonen 1 und 2 (beide rot-orange) wurden mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie weiter aufgetrennt (Plattenmaterial Kieselgel G; Laufmittel: Benzol). Dabei zeigte sich, daß Zone 2 neben mehreren anderen Produkten aus vier Hauptprodukten bestand (Abb. 1).

Auch die Zone 1 ließ sich auf der Dünnschichtplatte unter gleichen Bedingungen in mehrere Produkte auftrennen. Die IR-Spektren dieser Carotinoide aus Zonen 2 und 1 zeigten markante Carbonyl-Banden zwischen 5,8  $\mu$  und 6,0  $\mu$ .

Die neuen Zonen A, B, C und D (Abb. 1) wurden gemeinsam zwei Stunden mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert und die Reaktionsprodukte auf der Dünnschichtplatte getrennt (Abb. 2). Von den fünf Hauptzonen wurden wieder die Spektren des sichtbaren und des IR-Bereiches aufgenommen.

Außer bei Zone A<sub>red</sub> (Abb. 2) waren bei allen Zonen die Carbonyl-Peaks verschwunden. Das Auftreten von signifikanten Peaks im Bereich der C–OH-Valenzschwingung und der OH-Valenzschwingung nach der Reduktion ist eine Bestätigung für das ursprüngliche Vorhandensein von Carbonylgruppen ebenso wie das Anwachsen des polaren Charakters bei den reduzierten Verbindungen. Auffällig ist, daß sich die Reduktionsprodukte nach Lage ihrer längswelligen Absorptionsmaxima in zwei Gruppen einteilen lassen:

- Verbindung mit einem längswelligen Absorptionsmaximum um 500 m $\mu$  in CS<sub>2</sub>;
- Verbindung mit einem längswelligen Absorptionsmaximum um 450 m $\mu$  in CS<sub>2</sub>.

Diese Spektren ließen den Schluß zu, daß das konjugierte System erhalten geblieben war. Auf Grund der Verschiebung der Maxima gegenüber  $\beta$ -Carotin vermuten wir, daß hauptsächlich Carotinoide mit neun konjugierten

<sup>4</sup> BODEA, NICOARA, TAMAS und MANTSCH, *Liebigs Ann. Chem.* 627 (1959) 237.

<sup>5</sup> KARRER und JUCKER, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 427.

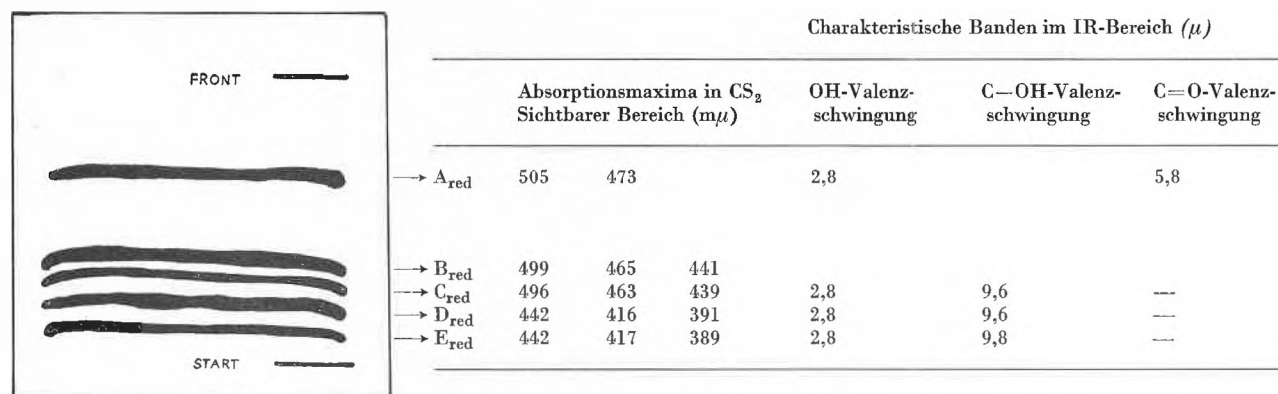


Abb. 2. Dünnschichtchromatogramm der Reduktionsprodukte aus Zone 2. Laufmittel: Petroläther, Benzol, Alkohol 10 : 2 : 1

Doppelbindungen (Violaxanthintyp) und solche mit sieben konjugierten Doppelbindungen (Auroxanthintyp) entstehen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß es sich bei den C=O-haltigen Carotinoiden um Epoxy-Carbonyl-Carotinoide handeln kann. Diese lassen sich, wie gezeigt wurde, zu den entsprechenden OH-Verbindungen reduzieren. Es konnte bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, in welche Stellung die neue Sauerstoff-Funktion eingetreten ist. Auf Grund der Tatsache, daß eine Verzweigung, Doppelbindung oder Epoxy-

Gruppe in  $\alpha$ -Stellung zur OH-Gruppe die Bande der C—OH-Valenzschwingung in Richtung auf größere Wellenlängen verschiebt, ist eher anzunehmen, daß die OH-Funktion bei Zonen C<sub>red</sub> und D<sub>red</sub> (Abb. 2) in 3-Stellung eingetreten sein kann. Die endgültige Abklärung dieser Fragen ist zurzeit im Gange.

Wir danken der Firma F. Hoffmann-La-Roche, Basel für ihre weitgehende Unterstützung dieser Arbeiten aufs beste.

E. C. GROB und W. SIEKMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

## Exposition et développement simultanés de plaques cristallines de bromure d'argent\*

### Summary

Thin polycrystalline sheets of pure silver bromide have been developed indirectly at the contact of a platinum wire connecting the crystal with a photographic developer. During the development the crystal was exposed several times to an intensive flash of white light.

A sudden decrease of the electrical current measured during the development shows that fewer bromide ions leave the crystal at the moment of exposure. A mechanism is discussed involving the trapping of bromide ions by positive holes.

Dans une note précédente<sup>1</sup>, nous avons décrit quelques expériences effectuées avec un dispositif de développement indirect, un fil de platine reliant une plaque polycristalline mince de bromure d'argent pur à un révélateur photographique.

Nous avons déduit de ces expériences que l'intensité du courant de développement est déterminée par le nombre d'ions bromure qui quittent le cristal pour passer en solution.

Dans une nouvelle série d'expériences nous avons exposé le cristal, à plusieurs reprises, pendant le développement, à la lumière d'un flash électronique<sup>2</sup>.

Chaque fois que le cristal est éclairé on constate une brusque diminution de l'intensité du courant de développement (voir les flèches verticales sur les graphiques des figures 1 et 2 indiquant le moment de l'exposition). Cette chute de courant varie suivant les conditions, mais peut tomber dans certains cas à la moitié de la valeur précédant l'exposition.

Dans la première partie du développement, région où la courbe a une pente faible, la diminution d'intensité du courant après chaque éclairage a toujours la même valeur. En revanche, lorsque le développement est continué jusqu'à ce que le grain d'argent se développe à la face inférieure (région de pente forte de la courbe de la figure 1), la diminution du courant s'atténue progressivement pour tendre vers zéro après un développement de plusieurs heures.

\* Reçu le 26 décembre 1963.

<sup>1</sup> R. STEIGER, *Chimia* 18 (1964) 56-9.

<sup>2</sup> Le développement a été effectué comme précédemment. Le flash électronique était placé à 20 cm au-dessus de la plaque mince de AgBr flottant sur de l'eau ce qui correspondait à une puissance de 10<sup>8</sup> lux pendant 1/1000<sup>e</sup> de seconde.

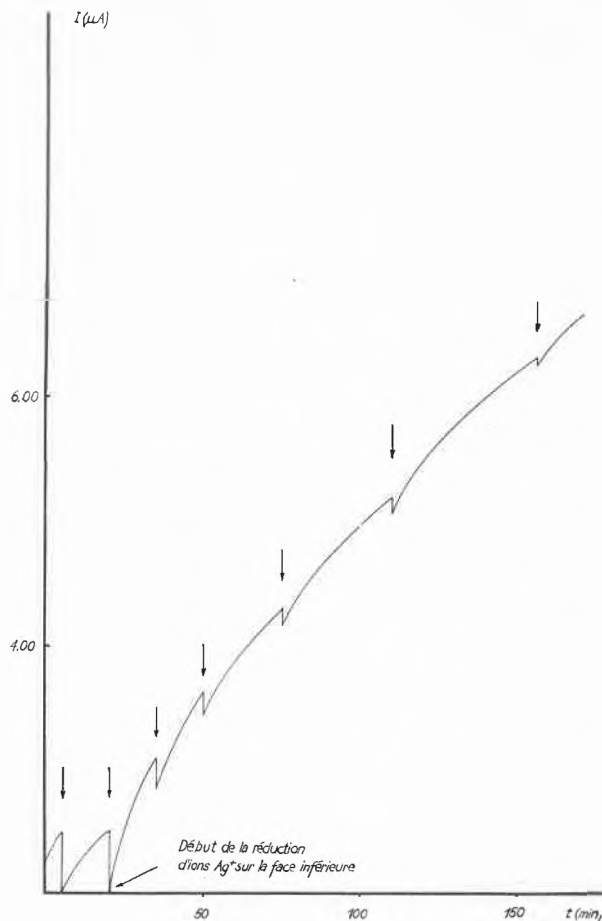


Fig. 1

Dans la première partie du développement (réduction d'ions argent sur la face supérieure de la plaque de  $\text{AgBr}$ ), le temps nécessaire pour que l'intensité du courant reprenne la valeur qu'elle avait immédiatement avant l'exposition est de l'ordre d'une vingtaine de minutes.

L'application d'une différence de potentiel plus élevée que celle qui correspond au pouvoir réducteur du révélateur photographique, soit 6 Volts au lieu de 300 mV, donne le même résultat dans un temps plus court.

La diminution d'intensité accompagnant l'exposition à la lumière d'un flash n'est pas due à une élévation de température et ne varie pas avec le carré de la distance entre le flash et le cristal, mais d'une manière approximativement linéaire. La diminution d'intensité par exposition à la lumière blanche ne se présente pas pour des plaques cristallines épaisses<sup>3</sup> (10–20 mm) traitées de la même manière que les plaques minces. Elle n'est pas modifiée si la goutte de liquide placée au contact du fil de platine et du  $\text{AgBr}$  est remplacée par un accepteur de brome (solution de  $\text{NaNO}_2$  à 20%) et elle est indépendante de la température de la plaque cristalline entre 6 et 60°C.

L'effet n'est pas modifié non plus si la région de contact entre le fil de platine et le cristal est protégée de la lumière par un écran de papier noir.

Nous pensons que la brusque diminution de l'intensité du courant (nous ne l'avons pas observée pour des puissances de  $10^2$  à  $10^3$  lux) est due à une diminution importante du nombre d'ions bromure pouvant quitter le cristal.

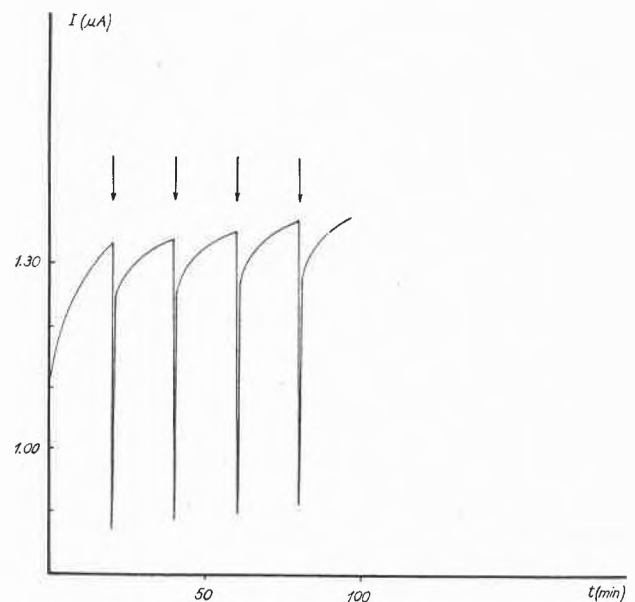


Fig. 2

La capture de trous positifs par des ions bromure de surface a été invoquée par MITCHELL<sup>4</sup>. Il se pourrait réciproquement que les trous positifs libérés lors de l'exposition se combinent partiellement avec des ions bromure de surface et empêchent ces derniers de quitter le cristal. Cette hypothèse est en accord avec l'observation que  $\Delta I$  s'atténue au fur et à mesure que l'argent réduit progresse en profondeur dans le cristal de  $\text{AgBr}$  ainsi qu'avec le fait que  $\Delta I$  ne varie pas avec le carré de la distance entre le flash et le cristal.

Des essais conduisant éventuellement à une interprétation théorique plus complète seront poursuivis dans nos laboratoires.

Nous remercions Monsieur le Professeur CH. G. BOISSONNAS des conseils qu'il nous a donné au cours de ce travail.

<sup>3</sup> Préparées selon la méthode de S. KYROPOULOS, *Z. anorg. Chem.* 154 (1926) 308, et polies sur velours de soie imprégné d'une solution de KCN 1-N.

<sup>4</sup> J. W. MITCHELL, *Photographic Sensitivity, Rep. Progr. Physics* 20 (1957) 433–515. J. W. MITCHELL, *J. Physic. Chem.* 66 (12) (1962) 2359–67.

R. STEIGER

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel

# Die Bedeutung der Solvation von Gruppen mit Ionenladungen in organischen Verbindungen für die Substituenteneffekte auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten\*

Herrn Professor Dr. G. SCHWARZENBACH  
zum 60. Geburtstag gewidmet

I. Ein relativ weit entfernter Substituent kann auf die Affinität oder die Reaktivität einer anderen funktionellen Gruppe auf verschiedene Arten einen Einfluß ausüben. Eine der wichtigsten bildet der elektrostatische Feldeffekt<sup>1</sup>. So erzeugt z. B. die Einführung der positiv geladenen Trimethylammonio-Gruppe  $N(CH_3)_3^+$  eine Erhöhung der Aciditätskonstante einer organischen Säure sowie eine Beschleunigung der alkalischen Hydrolyse des entsprechenden Esters, da das Proton abgestoßen und das Hydroxylion angezogen wird. Die Substitution eines Halogenatoms am aromatischen Ring erhöht die Acidität der Benzoesäure, des Phenols oder des Anilinium-Ions infolge der elektrostatischen Wirkung des C-Hal-Dipols auf das Proton. Während viele Gruppen neben dem Feldeffekt vor allem noch einen beträchtlichen mesomeren Effekt ausüben, darf man im Fall eines gesättigten Substituenten des Typs  $NR_3^+$  annehmen, daß praktisch nur der Feldeffekt eine Rolle spielt – möglicherweise neben einem mit der Entfernung rasch abklingenden induktiven Effekt, der durch die Atomkette fortgepflanzt wird<sup>2,3</sup>.

In fast allen theoretischen Diskussionen war bis vor kurzem angenommen worden, daß die Größe des Feldeffektes unter sonst gleichen Bedingungen nur durch die Ladung des Substituenten bestimmt wird und kaum von dessen chemischer Natur abhängig ist<sup>1,2,3,4,5</sup>. Ebenso erwartete man, daß die elektrostatische Wechselwirkung von Substituentenladungen mit Metallionen, die Komplexbildungsgleichgewichte eingehen, in erster Näherung nur von der Ladung der betreffenden Metallionen abhängig und von deren chemischer Natur unabhängig sein müßte. SCHWARZENBACH und SCHNEIDER<sup>6</sup> bestimmten die Komplexbildungskonstanten der Ionen



und



mit einer ganzen Reihe von Metallionen. Überraschenderweise fanden sie, daß die abstoßende Wirkung der  $N(CH_3)_3^+$ -Gruppe die Komplexbildung aller zweiwertigen Metallionen keinesfalls im gleichen Maße erschwert. So wird z. B.  $Ba^{++}$  viel schwächer abgestoßen als  $Ca^{++}$  und letzteres wiederum schwächer als  $Mg^{++}$  oder  $Zn^{++}$ . SCHWARZENBACH und SCHNEIDER deuteten diese Befunde durch das Vorhandensein beträchtlicher Unterschiede in der abschirmenden Wirkung der Solvathüllen dieser Metallionen.

Erst seit wenigen Jahren stehen quantitative experimentelle Daten zur Verfügung, in denen die Substituenteneinflüsse von  $-N(CH_3)_3^+$  und  $-NH_3^+$  auf die gleiche Reaktion unter gleichen Bedingungen miteinander verglichen werden<sup>7</sup>. Trotz der gleichen Ladung und der chemischen Ähnlichkeit weichen auch die Wirkungen dieser beiden Gruppe stark voneinander ab. Inzwischen sind weitere Arbeiten erschienen, die ebenfalls Material zu diesem Thema präsentieren. Es soll der Zweck dieser Arbeit sein, zunächst alle nun vorhandenen Resultate zusammenfassend zu diskutieren und schließlich einige weitere Folgerungen zum Problem der Substituenteneinflüsse auf aromatische Systeme abzuleiten.

II. Während aus den früheren Messungen bei konstanter Ionenstärke an den Phenylendiaminen keine sicheren Schlüsse gezogen werden konnten<sup>8</sup>, ermöglicht erst die Bestimmung der thermodynamischen  $pK$ -Werte (Extrapolation auf  $I = 0$ ) den sicheren Nachweis, daß der Substituent  $-NH_3^+$  sowohl von der *meta*- als auch von der *para*-Stellung aus die Acidität des Anilinium-Ions wesentlich schwächer erhöht als die Gruppe  $-N(CH_3)_3^+$ .<sup>7</sup> Tabelle 1 enthält die Logarithmen der gefundenen relativen Aciditätskonstanten

$$\log K_{rel} = \log (K/K_{unsubst}),$$

wobei mit  $K_{unsubst}$  der für die unsubstituierte Säure gemessene Wert bezeichnet ist. Beim Nachschlagen der  $pK$ -Werte der substituierten Essigsäuren ergibt sich ferner, daß auch bei diesen  $\log K_{rel}$  (s. Tabelle 1) für  $-N(CH_3)_3^+$  größer ist als für  $-NH_3^+$  (Glycin:  $pK = 2,35^9$ , Betain:  $1,84^{10}$ , Essigsäure:  $4,76^9$ ). Besonders starke Unterschiede der Wirkungen von  $-N(CH_3)_3^+$  und  $-NH_3^+$

\* Eingegangen am 7. Februar 1964.

<sup>1</sup> G. SCHWARZENBACH, *Z. physik. Chem. A* 176 (1936) 133.

<sup>2</sup> C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (New York) 1953.

<sup>3</sup> J. D. ROBERTS und W. T. MORELAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2167. J. D. ROBERTS und R. A. CARBONI, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5554.

<sup>4</sup> A. V. WILLI, *Chimia* 13 (1959) 257, 285.

<sup>5</sup> A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2019, 2032.

<sup>6</sup> G. SCHWARZENBACH und W. SCHNEIDER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1931.

<sup>7</sup> A. V. WILLI, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 27 (1961) 233

<sup>8</sup> A. V. WILLI und WALTER MEIER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 318.

<sup>9</sup> G. KORTÜM, W. VOGEL und K. ANDRUSSOW, *Dissoziationskonstanten organischer Säuren in wässriger Lösung*, Butterworth, London 1961.

<sup>10</sup> O. WEIDER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68 (1935) 263.

treten in den von BRICKMAN, JOHNSON und RIDD<sup>11</sup> gemessenen Nitrierungsgeschwindigkeiten der entsprechend substituierten Benzole auf.

Wegen des Fehlens direkt vergleichbarer Daten zur Nitrierungsgeschwindigkeit des unsubstituierten Benzols wurde bei der Berechnung der  $\log K_{\text{rel}}$ -Werte in Tabelle 2 folgendermaßen vorgegangen: Die von ROBERTS, SANFORD, SIXMA, CERFONTAIN und ZACT<sup>12</sup> angegebene Hammett-Gleichung für die Nitrierung ( $\log k_{\text{rel}} = 7,223 \sigma + 0,031$ ) lieferte bei Einsetzen von  $\sigma = +0,71$  einen Wert für die Substituentenwirkung von  $m\text{-NO}_2$ . Von diesem konnte man mit Hilfe der von BRAND und PATON<sup>13</sup> bestimmten relativen Nitrierungsgeschwindigkeit  $k_{\text{NO}_2}/k_{\text{NMe}_3} = 1,8$  zur  $m\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$ -Gruppe übergehen, wodurch der Anschluß an die Daten von BRICKMAN, JOHNSON und RIDD für die  $k$ -Werte der  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ - und  $\text{NH}_3^+$ -substituierten Verbindungen hergestellt war. Wenn auch die so erhaltenen  $\log k_{\text{rel}}$ -Werte nur größenordnungsmäßig richtig sind, so dürften doch die Fehler bei der Bildung der Quotienten aus den Wirkungen von  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  und  $-\text{NH}_3^+$  sich zum größten Teil wegheben.

Tabelle 1. Substituentenwirkungen auf Ionisationskonstanten in Wasser bei 25°<sup>7</sup>

	$-\text{NH}_3^+$ $\log K_{\text{rel}}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ $\log K_{\text{rel}}$	$q_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ $\log K_{\text{rel}}$ (geschätzt)	$q_2$
1-Stellung in Essigsäure	2,41	2,92	1,21	2,75	1,14
<i>m</i> -Stellung in Anilin	2,063	2,620	1,27	2,43	1,18
<i>p</i> -Stellung in Anilin	1,634	2,457	1,50	2,18	1,34

Tabelle 2. Substituentenwirkungen auf die Geschwindigkeit der Nitrierung in 98 % Schwefelsäure bei 25°<sup>11</sup>

	$-\text{NH}_3^+$ $\log k_{\text{rel}}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ $\log k_{\text{rel}}$	$q_3$
<i>m</i> -Stellung am subst. Benzol	(- 3,77)	(- 5,35)	1,42
<i>p</i> -Stellung am subst. Benzol	(- 3,68)	(- 5,98)	1,62

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen des <sup>19</sup>F-Kernresonanz-Signals *meta*-substituierter Fluorbenzole relativ zu Fluorbenzol<sup>14</sup>

Lösungsmittel	$-\text{NH}_3^+$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	$q_3$
Methanol	- 3,63	- 5,95	1,64
75 % wäß. Methanol	- 3,40	- 6,18	1,81

<sup>11</sup> M. BRICKMAN, S. JOHNSON und J. H. RIDD, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 228. Vortrag von J. H. RIDD auf dem Symposium über Nitroverbindungen in Warschau 1963, siehe *Chem. Eng. News* 1963 (Nov. 4) 48.

<sup>12</sup> J. D. ROBERTS, J. K. SANFORD, F. L. J. SIXMA, H. CERFONTAIN und R. ZACT, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4525.

<sup>13</sup> J. C. D. BRAND und R. P. PATON, *J. Chem. Soc.* 1952, 281.

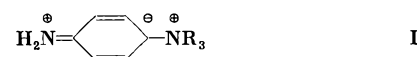
<sup>14</sup> R. W. TAFT, E. PRICE, I. R. FOX, I. C. LEWIS, K. K. ANDERSEN und G. T. DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 709.

Weiterhin haben TAFT und Mitarbeiter<sup>14</sup> festgestellt, daß auch das <sup>19</sup>F-Kernresonanz-Signal im substituierten Fluorbenzol unter der Einwirkung von  $m\text{-NH}_3^+$  viel schwächer verschoben wird als unter der Einwirkung von  $m\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$  (Tabelle 3). Die theoretische Deutung aller dieser Beobachtungen betrifft zweifellos auch hier die Solvataion der Substituentenladung. Offenbar bildet jede NH-Bindung eine H-Brücke zum O-Atom einer Lösungsmittel-Molekel. Dabei gruppieren sich die Lösungsmittel-Dipole in solcher Weise um die zentrale positive Ladung, daß deren Wirkung stark abgeschwächt wird. Eine entsprechende Solvataion der  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -Gruppe ist nicht möglich\*. Wie bereits in der früheren Arbeit erwähnt<sup>7</sup>, werden diese Schlußfolgerungen auch durch einige Ergebnisse physikalisch-chemischer Messungen anderer Art unterstützt<sup>15, 16</sup>.

Aus den Tabellen 1, 2 und 3 ist zu ersehen, daß der Quotient

$$q_3 = (\log K_{\text{rel}})_{\text{NMe}_3} / (\log K_{\text{rel}})_{\text{NH}_3} \quad (1)$$

(bzw. das Verhältnis der entsprechenden chemischen Verschiebungen in Tabelle 3) in allen Beispielen in der gleichen Größenordnung liegt – trotz der Unterschiede im Lösungsmittel. Wenn man von der Formulierung ausgeht, daß  $-\text{NH}_3^+$  eine kleinere effektive Substituentenladung besitzt als  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , dann darf man erwarten, daß  $q_3$  im gleichen Lösungsmittel und bei der gleichen Temperatur in erster Näherung konstant ist, sofern der Substituent im wesentlichen nur durch seinen direkten Feldeffekt wirkt. Für die substituierten Essigsäuren und für die *meta*-substituierten Anilinium-Ionen befinden sich die  $q_3$ -Werte sehr nahe beieinander. Im Fall der *para*-substituierten Anilinium-Ionen liegt  $q_3$  jedoch wesentlich höher. Hier kommen zunächst zwei Möglichkeiten der theoretischen Erklärung in Frage: 1. Die besondere räumliche Orientierung des geladenen Substituenten und seiner Solvathülle relativ zur reagierenden Gruppe hat im Fall der *para*-Stellung die größere Ladungsabschirmung zur Folge. 2. Auf der basischen Seite der Gleichgewichte spielen mesomere Grenzformeln des Typs I



eine kleine, jedoch nicht vernachlässigbare Rolle. Die zusätzliche Stabilisierung der freien Base durch elektrostatische Wechselwirkung der Substituentenladung mit der negativen Partialladung auf dem benachbarten C-Atom erzeugt einen weiteren aciditätserhöhenden Einfluß. Da dieser wiederum der effektiven Substituenten-

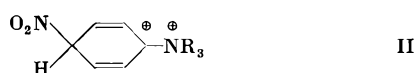
\* INGOLD und Mitarbeiter hatten schon vor längerer Zeit bei der Deutung der dirigierenden Wirkung der Substituenten bei der Nitrierung von Benzylamin-Derivaten auf die mögliche Rolle der Solvataion der NH-Bindungen über H-Brücken hingewiesen. F. R. GOSS, C. K. INGOLD und I. S. WILSON, *J. Chem. Soc.* 1926, 2440.

<sup>15</sup> A. F. TROTMAN-DICKENSON, *J. Chem. Soc.* 1949, 1293.

<sup>16</sup> R. W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2965.

ladung proportional sein sollte, kann nur dann ein höheres  $q_3$  resultieren, wenn die zusätzliche Annahme gemacht wird, daß die positiv geladene Gruppe auch noch eine etwas stärkere Beteiligung der Grenzformel I induziert. (Der durch Wechselwirkung von Feldeffekt und Mesomerie zustande kommende Anteil des Substituenteneinflusses muß dann etwa mit dem Quadrat der effektiven Substituentenladung wachsen.) Auf diese Möglichkeit wird im Abschnitt 3 näher eingegangen.

Auch bei den Daten für die Nitrierung ist im Fall der *para*-Stellung  $q_3$  deutlich größer (Tabelle 2). Für den Übergangszustand mit seinem leicht beweglichen Elektronensystem kommt dort zweifellos die entsprechende Deutung der Wechselwirkung der Substituentenladung mit der positiven Partialladung auf dem benachbarten C-Atom (siehe Grenzformel II der durch Addition von  $\text{NO}_2^+$



an das aromatische System entstehenden Zwischenstufe) in Frage. Diese Folgerung zogen ROBERTS, CLEMENT und DRYSDALE<sup>17</sup> aus der Tatsache, daß die  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -Gruppe die Nitrierung an der entfernteren *para*-Stellung stärker verlangsamt als an der *meta*-Stellung, da offenbar die Energie des Übergangszustandes der *para*-Nitrierung durch die elektrostatische Abstoßung stärker erhöht wird.

III. Man darf erwarten, daß die Gruppe  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$  ebenfalls einen stärkeren elektrostatischen Substituenteneffekt erzeugt als die Gruppe  $\text{NH}_3^+$ , da die erstere nur durch eine Lösungsmittel-Molekel in der primären Hülle solvatisiert sein kann. Tabelle 1 enthält im rechten Teil durch lineare Interpolation erhaltene Werte für die Wirkung der Dimethylammonio-Gruppe, die unter der Annahme berechnet sind, daß für jede Substitution eines H durch  $\text{CH}_3$   $\log K_{\text{rel}}$  um den gleichen Betrag wächst.

Wenn nun  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  und  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$  als Substituenten höhere Wirkungen als  $-\text{NH}_3^+$  auf reagierende Gruppen am aromatischen Ring ausüben, dann muß konsequenterweise auch der elektrostatische Einfluß eines anderen Substituenten auf die Acidität der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ -Gruppe größer sein als der Einfluß auf die Acidität der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe. Tatsächlich sind die Substituenteneffekte auf die Ionisationskonstante des *N,N*-Dimethylanilins (Hammettsche Reaktionskonstante  $\rho = 3,54^5$  größer als diejenigen auf die Ionisationskonstante des Anilins ( $\rho = 2,84^{18}$ ). Eine Deutung dieses Befundes durch weniger starke Solvations-Abschirmung der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ -Gruppe war bereits von VAUGHAN und Mitarbeitern<sup>20</sup> vorgeschlagen worden. Es ist jedoch zu beachten, daß Dimethylanilin auch stärker durch mesomere Effekte beeinflusst wird als Anilin. Unabhängige Evidenz dafür liefern die bei den Dipolmomenten von *p*-Nitroanilin und *p*-Nitro-*N,N*-dimethylanilin beobachteten Inkremente<sup>21</sup> ( $\mu_{\text{int}} = +1,03$  D bzw.  $+1,48$  D). Bei genauerer Betrachtung der *pK*-Daten

stellt sich ferner heraus, daß für jede Reaktionsserie dieser Art der genaue Wert für  $\rho$  hauptsächlich durch den für den *p*- $\text{NO}_2$ -Substituenten gefundenen experimentellen Wert bestimmt wird, da dieser den weitaus stärksten Einfluß hat. Aus diesem Grunde sollte man besser nicht nur die  $\rho$ -Werte, sondern die Wirkungen jedes Substituenten für sich auf beide Systeme vergleichen. Die Daten in Tabelle 4 zeigen, daß tatsächlich alle Substituenten (mit Ausnahme von *p*- $\text{CH}_3$ ) das Dimethylanilin stärker beeinflussen als das Anilin, auch wenn die betreffenden Gruppen nur unbedeutende mesomere Effekte ausüben oder wenn die mesomeren Effekte in die entgegengesetzte Richtung wirken wie im Fall von *p*-Hal<sup>5, 22</sup>. Man kann die gesamte Wirkung eines Substituenten als Summe der Feldeffekte, mesomeren Effekte und (inneren) induktiven Effekte darstellen, wobei  $\rho_{\text{F}}$ ,  $\rho_{\text{M}}$  und  $\rho_{\text{In}}$  die Beeinflussbarkeiten des Systems durch die verschiedenen Effekte wiedergeben:

$$\log K_{\text{rel}} = \rho_{\text{F}} \sigma_{\text{F}} + \rho_{\text{M}} \sigma_{\text{M}} + \rho_{\text{In}} \sigma_{\text{In}} \quad (2)$$

Beim Übergang von den Anilinen zu den Dimethylanilinen wächst also sowohl  $\rho_{\text{M}}$  als auch  $\rho_{\text{F}}$ , das letztere anscheinend etwas schwächer.  $\rho_{\text{In}}$  scheint dagegen nicht zuzunehmen, wenigstens ist die Wirkung der *p*-Methylgruppe auf das Dimethylanilin sogar noch etwas schwächer als auf das Anilin. (Es soll hier keineswegs vorgeschlagen werden, daß Gleichung [2] allgemeine Gültigkeit mit von  $\sigma$  unabhängigen  $\rho$ -Werten besäße.)

Tabelle 4. Wirkungen einzelner Substituenten auf die Ionisationskonstanten aromatischer Basen in Wasser

Substituent	$\log K_{\text{rel}}$ -Werte		
	Aniline <sup>18</sup>	Dimethylaniline <sup>5</sup>	$\rho$
<i>m</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,62 <sup>22</sup>	2,91 <sup>22</sup>	1,11
<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,46 <sup>22</sup>	2,84 <sup>22</sup>	1,16
<i>m</i> -Cl	1,26	1,35	1,07
<i>p</i> -Cl	0,77 / 0,61 <sup>19</sup>	0,79	1,02 / 1,29
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	2,13	2,525	1,19
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	3,60	4,51	1,25
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0,495	-0,433	0,88
$\rho$	2,84	3,54	1,246

Es ist somit nicht mehr notwendig, für die stärkere Wirkung der Substituenten *p*-Cl, *p*-Br, *m*-Cl und *m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> auf die Acidität der *N,N*-Dimethylanilinium-Ionen den mesomeren Effekt verantwortlich

<sup>17</sup> J. D. ROBERTS, R. A. CLEMENT und J. J. DRYSDALE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2181.

<sup>18</sup> M. KILPATRICK und C. A. ARENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3812.

<sup>19</sup> J. C. JAMES und J. G. KNOX, *Trans. Faraday Soc.* 46 (1950) 254.

<sup>20</sup> M. M. FICKLING, A. FISCHER, B. R. MANN, J. PACKER und J. VAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4226.

<sup>21</sup> J. W. SMITH, *Electric Dipole Moments*, Butterworth, London 1955, S. 209.

<sup>22</sup> A. V. WILLI, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) 26 (1960) 42.

zu machen (siehe hierzu die vorhergehenden Arbeiten<sup>4, 5, 22</sup>), da man nun weiß, daß auch die Feldeffekte bei den Dimethylanilinium-Ionen größer sein müssen als bei den Anilinium-Ionen.

Durch die Feldeffekte allein läßt es sich jedoch nicht erklären, daß beim Übergang Phenol → Anilinium-Ion → N,N-Dimethylanilinium-Ion die Wirkung von *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> stärker wachsen und die Differenz der Wirkungen von *m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> und *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> immer kleiner werden muß<sup>22</sup>. Hierbei spielt zweifellos die Wechselwirkung der Substituentenladung mit der mesomeriebedingten Partialladung auf dem benachbarten C-Atom in der freien Base ein Rolle<sup>22</sup>, wie das in Abschnitt II bereits angedeutet worden ist. Auf Grund der Untersuchungen von WEPSTER<sup>23</sup> über die sterische Hinderung der Mesomerie des Dimethylanilins und deren Auswirkung auf die Basizität sind etwa 15% des gesamten Substituenteneffektes von *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, d. h. 0,42 *pK*-Einheiten, auf die Mesomerie (Grenzformeln des Typs I) zurückzuführen. Die Mesomeriemomente von Anilin und N,N-Dimethylanilin betragen 1,12 D bzw. 1,55 D<sup>24</sup>. Aus diesen Zahlen läßt sich abschätzen, daß bei der Wirkung von *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> auf Anilinium-Ion 0,30 *pK*-Einheiten mesomeriebedingt sind (0,42 · 1,12/1,55 = 0,30). Nach Subtraktion der mesomeriebedingten Anteile beträgt die

Differenz der Substituenteneffekte von *m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> und *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> bei den Anilinium-Ionen 0,46 und bei den Dimethylanilinium-Ionen 0,49 Einheiten. Die Differenz der direkten «primären» Feldeffekte steigt also beim Übergang Anilinium-Ion → Dimethylanilinium-Ion, wie zu erwarten. Die relativ geringe Bedeutung der Mesomerie in diesen Systemen vermag also das Kleinerwerden der beobachteten *pK*-Differenzen bereits vollständig zu deuten.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln der U.S. Atomenergie-Kommission durchgeführt.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. R. W. TAFT für die Mitteilung der Ergebnisse der <sup>19</sup>F-NMR-Messungen lange vor ihrer Veröffentlichung und Herrn Prof. Dr. B. M. WEPSTER für den Hinweis auf die Arbeit über die sterische Hinderung der Dimethylanilin-Mesomerie.

<sup>23</sup> B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 75 (1956) 1473.

<sup>24</sup> R. J. B. MARSDEN und L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.* 1936, 599.

A. V. Willi

Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Upton (N. Y., U.S.A.)\*

\* Zurzeit für einen Auslandsaufenthalt abwesend von der Universität Bern.

## The Vapor Pressure of LiOH · H<sub>2</sub>O and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O \*

In the temperature range of 0 to 100°C only one vapor pressure measurement has been reported for LiOH · H<sub>2</sub>O and only a few for Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O. For this reason it was decided to undertake the present study.

Over this range it can be assumed that Δ*H*, the heat of hydration, is constant within the accuracy of vapor pressure measurements. Such data can be represented adequately by

$$\ln p = A - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1)$$

If the heat of hydration is known, only one vapor pressure measurement is required to obtain the constant *A* in the equation. For lithium hydroxide monohydrate BAUER *et al.*<sup>1</sup> report Δ*H*<sub>25</sub><sup>0</sup> = -14,540 ± 23 cal/mole and UEDA<sup>2</sup> is responsible for the only measured vapor pressure at 25°C: 3.90 mm Hg. These values result in

$$\log p = 11.2518 - \frac{3,178.8}{T} \quad (2)$$

For lithium sulfate monohydrate the values reported by UEDA<sup>3</sup> were Δ*H*<sub>25</sub><sup>0</sup> = -13,498 cal/mole and *p*<sub>25</sub> = 2.25 mm:

$$\log p = 10.2489 - \frac{2,951.0}{T} \quad (3)$$

\* This communication is dedicated to Professor Dr. GEROLD SCHWARZENBACH on his 60th birthday by the first named author.

This equation is fitted reasonably well by the data of LESCŒUR<sup>4</sup> over the range below 100°C and by the measurements of CAMPBELL<sup>5</sup> from 114°C to 232°C.

For the measurements reported here a relative tensiometric method<sup>6,7</sup> was chosen. As reference, the vapor pressures of glacial acetic acid<sup>8</sup> and of saturated sodium chloride solutions<sup>9,10</sup> were used. The Li salt samples were finely powdered mixtures of anhydrous salt and hydrate. Degassing was achieved by heating and evacuating repeatedly. The thermostatic waterbath was controlled to ± 0.1°C. The pressure readings were accurate to ± .4 mm. A minimum of 16 hours was allowed for equilibration.

In the following Table I the vapor pressure measurements of LiOH · H<sub>2</sub>O are presented.

<sup>1</sup> Received February 17, 1964.

T. W. BAUER, H. L. JOHNSTON, and E. C. KERR, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5174.

<sup>2</sup> Y. UEDA, *J. Chem. Soc. Japan* 52 (1931) 740.

<sup>3</sup> Y. UEDA, *Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ.* [1] 22 (1933) 879.

<sup>4</sup> H. LESCŒUR, *Ann. Chim. Physics* [7] 4 (1895) 213.

<sup>5</sup> A. N. CAMPBELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 2268.

<sup>6</sup> R. E. DODD and P. L. ROBINSON, *Experimental Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1957, p. 340.

<sup>7</sup> A. STOCK, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1933, p. 193.

<sup>8</sup> A. E. POTTER and H. L. RITTER, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 1040-2.

<sup>9</sup> H. G. LEOPOLD and J. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1974.

<sup>10</sup> D. S. CARR and B. L. HARRIS, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2014.



Table I

$t$ °C	$p$ mm Hg measured	$p$ mm Hg calculated from regression equation <sup>4</sup>	$p$ mm Hg calculated from equation <sup>2</sup>
21.5	3.1	2.6	2.9
25.0	3.5	3.6	3.9
30.0	5.0	5.4	5.8
40.0	13.1	12.1	12.6
50.2	23.4	26.1	26.4
60.0	51.9	52.1	51.4
70.0	97.0	101.5	97.5
79.9	190.3	189.2	177.3
80.0	195.2	190.4	178.3
90.0	358.5	344.8	315.5

Our measured vapor pressures, reported in the second column, are most efficiently represented by the following equation:

$$\log p = 11.6489 - \frac{3,309.1}{T} \quad (4)$$

The standard deviation of the slope,  $S_b = \pm 130$  and

$$\Delta H_{25 \text{ to } 90}^0 = -15,130 \pm 600 \text{ cal/mole.}$$

Regression equation<sup>4</sup> was obtained by a least squares method<sup>11</sup>.

The results for  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  are shown in Table II.

The regression equation representing the measured vapor pressures of lithium sulfate monohydrate is

$$\log p = 10.7587 - \frac{3,149.9}{T} \quad (5)$$

The standard deviation of the slope,  $S_b = \pm 120$  and

$$\Delta H_{25 \text{ to } 90}^0 = -14,410 \text{ cal/mole} \pm 550.$$

We wish to conclude that:

1. Vapor pressure data have been presented for  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  over a temperature interval, 20–95°C.

Table II

$t$ °C	$p$ mm Hg measured	$p$ mm Hg calculated from regression equation <sup>5</sup>	$p$ mm Hg calculated from equation <sup>3</sup>
21.5	0.7	1.2	1.8
25.0	1.6	1.6	2.2
25.5	1.8	1.6	2.3
25.7	1.5	1.7	2.4
30.0	2.2	2.3	2.6
35.0	3.5	3.5	4.7
40.0	5.0	5.0	6.7
50.2	10.1	10.4	13.3
51.0	10.7	11.0	14.0
60.0	21.0	20.2	24.6
70.0	39.0	38.0	44.7
79.9	68.0	68.8	77.8
80.0	69.1	69.2	78.2
90.0	119.0	121.8	132.9

2. Generally, heats of hydration obtained by the calorimetric route are more reliable than those derived from vapor pressure data; we compare  $\Delta H$  values derived from our data with  $\Delta H$  values from calorimetric sources in order to demonstrate the general validity of our data.
3.  $\Delta H$  for  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  is in agreement with BAUER's value, within the limits of uncertainty.
4. A somewhat larger difference exists in the case of  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  between our value of  $\Delta H$  and the one obtained by UEDA. A value obtained from CAMPBELL's measurements at temperatures between 114°C and 232°C is somewhat higher than UEDA's and is more consistent with the  $\Delta H$  calculated from our measurements.

<sup>11</sup> G.W. SNEDECOR, *Statistical Methods*, The Iowa State College Press, Ames (Iowa) 1940.

RICARDO O. BACH, W. W. BOARDMAN, Jr.,  
and M. W. FORSYTH

Ellestad Research Laboratory  
Lithium Corporation of America, Inc.  
Bessemer City (North Carolina, U.S.A.)