

Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität

VON DR. CHR. REICHARDT

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/LAHN

Es wird eine Übersicht über die in den letzten Jahren ermittelten empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität gegeben: Y-Werte (Winstein, Grunwald), X-Werte (Gielen, Nasielski), Ω -Werte (Berson, Hamlet, Mueller), Z-Werte (Kosower), E_T -Werte (Dimroth, Reichardt, Siepmann, Bohlmann), R- und S-Werte (Brownstein). Ihr Anwendungsbereich und ihre Korrelationen untereinander werden diskutiert. — Die theoretischen Grundlagen des Lösungsmiteleinflusses auf Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtabsorption organischer Verbindungen werden kurz erläutert und Versuche erwähnt, physikalische Kennzahlen der Lösungsmittel mit den empirischen Parametern in Beziehung zu bringen.

I. Einleitung

Der Einfluß der Lösungsmittel auf den Ablauf chemischer Reaktionen ist seit langem bekannt, hat aber erst durch das verfeinerte Studium der Reaktionsmechanismen in neuerer Zeit gebührende Beachtung gefunden. Schon 1890 schrieb *Menschutkin*, „daß eine Reaktion nicht von dem Medium, in welchem sie sich vollzieht, getrennt werden kann“ [1]. Damit ergab sich das Problem der Wirkungsweise des Lösungsmittels auf die gelösten Moleküle und der physikalischen Größe, die diesen Einfluß näher zu beschreiben vermag. *Menschutkin* nahm eine Parallelität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und chemischer Struktur der Lösungsmittel an. Zumeist wurde versucht, Beziehungen zwischen der Gleichgewichtskonstanten, der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten oder der Lage von UV- oder IR-Absorptionsbanden und der sogenannten „Polarität“ des Lösungsmittels zu finden. Die Polarität suchte man mit der Dielektrizitätskonstanten, dem Dipolmoment, dem Brechungsindex oder anderen Kennzahlen der Lösungsmittel zu erfassen. Wegen der benutzten vereinfachten Modelle waren die Bemühungen zur Aufstellung allgemeingültiger, quantitativer Beziehungen nicht sehr erfolgreich.

Die „Polarität“ eines Lösungsmittels [1a] wird durch dessen Solvationsverhalten bestimmt, das wiederum vom Wirken zwischenmolekularer Kräfte (Coulomb-, Richt-, Induktions-, Dispersions- und Ladungsübertragungskräfte sowie H-Brückenbindungskräfte) zwischen Lösungsmittel und Gelöstem abhängt [2]. Wie sich oft erwiesen hat und auf Grund der Komplexität der Wechselwirkungen auch zu erwarten war, ist die makroskopi-

sche Dielektrizitätskonstante kein unmittelbares Maß für die Wechselwirkungen im molekularen Bereich, d. h. das Solvationsverhalten eines Lösungsmittels ließ sich nicht durch eine einzige Kennzahl beschreiben.

Da die „Polarität eines Lösungsmittels“ also nur unvollkommen durch einzelne physikalische Kennzahlen der Lösungsmittel präzisiert werden kann, wurden in letzter Zeit Versuche unternommen, derartige Kennzahlen rein empirisch zu gewinnen. Es wurde versucht, aus dem Lösungsmiteleinfluß auf einen lösungsmittelabhängigen Standardvorgang (Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion; Lichtabsorption eines solvatochromen Farbstoffes [2a] rückwirkend auf die Lösungsmittelpolarität zu schließen und aus den in zahlreichen Lösungsmitteln bestimmten Geschwindigkeitskonstanten oder Absorptionsmaxima empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität abzuleiten.

II. Grundlagen des Lösungsmiteleinflusses

A. Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit [3]

Der qualitative Lösungsmiteleinfluß auf aliphatische Substitutions- und Eliminierungsreaktionen ist von *Hughes* und *Ingold* [4] nach einem einfachen Solvationsmodell genau untersucht worden. Nach ihrer

[2a] Wegen ähnlicher Bemühungen, aus dem Lösungsmiteleinfluß auf IR-Frequenzen empirische Polaritätsparameter zu gewinnen, vgl. *A. Allerhand* u. *P. von R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 371 (1963).

[3] Zusammenfassungen siehe [3a]–[3l].

[3a] *M. Magat*, *Z. physik. Chem. A* 162, 432 (1932).

[3b] *R. P. Bell*, *J. chem. Soc. (London)* 1943, 629.

[3c] *S. Glasstone*, *K. J. Laidler* u. *H. Eyring*: *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York-London 1941, S. 400–476.

[3d] *K. J. Laidler*: *Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1950, S. 111–144.

[3e] *E. A. Moelwyn-Hughes*: *The Kinetics of Reactions in Solution*. Clarendon Press, Oxford 1947.

[3f] *S. W. Benson*: *The Foundation of Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1960, S. 493–547.

[1] *N. Menschutkin*, *Z. physik. Chem.* 1, 611 (1887); 5, 589 (1890); 6, 41 (1890).

[1a] Im Begriff „Polarität des Lösungsmittels“ soll hier und im folgenden die Summe aller zwischenmolekularen Wechselwirkungen eingeschlossen sein, zu denen das Lösungsmittel fähig ist. Jedoch sind Wechselwirkungen ausgeschlossen, die infolge Protonisierung, Oxydation, Komplexbildung u. a. zu definierten chemischen Veränderungen des Substrates führen.

[2] *O. Fuchs* in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 3/2, S. 399; *O. Fuchs* in *W. Foerst*: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin 1960, Bd. 12, S. 2.

Theorie werden Reaktionen, bei denen im Durchlaufen des Übergangszustandes Ionenladungen entstehen oder auf einen engeren Raum zusammengedrängt werden, um so mehr beschleunigt, je polarer das die Reaktionspartner und das den aktivierten Komplex umgebende Medium ist. Eine Verzögerung tritt ein, wenn bei der Reaktion im Übergangszustand Ionenladungen verschwinden oder sich auf einen größeren Raum verteilen. Reaktionen, bei denen im Durchlaufen des Übergangszustandes Ionenladungen erzeugt werden oder verschwinden, werden durch das Lösungsmittel wesentlich stärker beeinflusst als die, bei denen im Aktivierungsprozeß nur „Ladung verschmiert wird“. So ändert sich die spezifische Geschwindigkeit von Substitutionsreaktionen beim Übergang von Wasser zu Äthanol im ersten Fall um drei bis sechs Zehnerpotenzen, im letzten Falle nur etwa um den Faktor drei bis zehn. Bei der Beurteilung des Lösungsmiteleinflusses ist daher wesentlich, welchem Ladungstyp die Reaktionspartner angehören.

Ursache der Reaktionsbeschleunigung oder -verzögerung ist die unterschiedliche Stabilisierung von Aus-

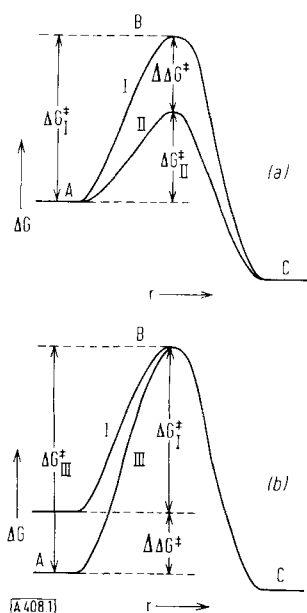


Abb. 1. Das Freie-Enthalpie-Profil einer Reaktion mit (a) nicht solvatisiertem (I) sowie solvatisiertem (II) Übergangszustand und (b) nicht solvatisierten (I) sowie solvatisierten (III) Ausgangsverbindungen.

ΔG^\ddagger_I , ΔG^\ddagger_{II} , ΔG^\ddagger_{III} = Freie Aktivierungsenthalpien;

A = Anfangsverbindungen;

B = Übergangszustand;

C = Endprodukte;

r = Reaktionskoordinate.

[3g] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen (übersetzt von F. Helfferich u. U. Schindewolf). Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1964, S. 114–147.

[3h] J. E. Leffler u. E. Grunwald: Rates and Equilibria of Organic Reactions. Wiley, New York-London 1963, S. 263–314.

[3i] Y. A. Ershov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 139, 922 (1961); Chem. Abstr. 56, 12372 (1962).

[3k] J. Ugelstad u. P. Renolen, Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 21, 88 (1961); J. Ugelstad u. P. C. Mørk, ibid. 21, 169 (1961).

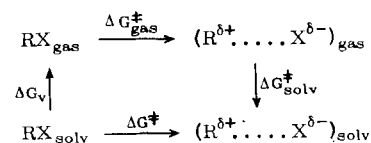
[3l] K. B. Wiberg: Physical Organic Chemistry. Wiley, New York-London-Sydney 1964, S. 374–396, 417.

[4] E. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1935, 244; K. A. Cooper, M. L. Dhar, E. D. Hughes, C. K. Ingold, B. J. MacNulty u. L. I. Woolf, ibid. 1948, 2043.

gangsprodukten und aktiviertem Komplex durch Solvation; dies soll an Abbildung 1 näher erläutert werden (vgl. [3c]). Die beiden Kurven I stellen das Freie-Enthalpie-Profil für eine gegebene Reaktion in einem Lösungsmittel dar, in dem weder Ausgangsprodukte noch aktivierter Komplex solvatisiert sind. Wenn in einem anderen Lösungsmittel nur der aktivierte Komplex solvatisiert wird, ergibt sich Profil II in Abbildung 1a. Die Freie Aktivierungsenthalpie ist um den Betrag der Freien Solvationsenthalpie $\Delta\Delta G^\ddagger$ erniedrigt, eine Reaktionsbeschleunigung ist die Folge. Werden andererseits nur die Ausgangsprodukte solvatisiert, so resultiert Kurve III in Abbildung 1b. Die Freie Aktivierungsenthalpie wird um den Betrag $\Delta\Delta G^\ddagger$ erhöht, mit einer Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit als Folge. Die Solvation der Endprodukte hat keinen direkten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Da in Wirklichkeit sowohl die Reaktionspartner als auch der aktivierte Komplex solvatisiert sein werden, wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der jeweiligen Differenz der beiden Freien Solvationsenthalpien bestimmt.

Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß zunehmende Solvation eine Erhöhung des Ordnungsgrades und somit eine Entropieabnahme bewirkt und damit nicht nur die Bewegungsfreiheit der Reaktionspartner, sondern auch die der Lösungsmittel-Moleküle einschränkt [4a]. Moleküle polarer Lösungsmittel weisen schon bei Abwesenheit gelöster polarer Stoffe infolge der starken zwischenmolekularen Wechselwirkung eine hohe Orientierung auf, während die unpolare Lösungsmittel nur in geringerem Maße geordnet sind. Bildet sich aus unpolaren Reaktionspartnern ein polarer Übergangszustand, tritt in unpolaren Lösungsmitteln die stärkste Erhöhung der mit der Solvation verbundenen Orientierung, d. h. die größte Entropieabnahme ein. So ist die Aktivierungsentropie für die Reaktion zwischen Anilin und ω -Bromacetophenon in Benzol gleich -56 , in Aceton -39 und in Äthanol -28 cal/grad·Mol [5]. Durch eine stark negative Aktivierungsentropie wird eine Reaktion ebenso verlangsamt wie durch eine hohe Aktivierungsenergie.

Die Solvationseffekte können für eine Ionisierung durch den Kreisprozeß in Schema 1 veranschaulicht werden [6].



Schema 1. Kreisprozeß und Bilanz der Freien Enthalpie bei der Solvation von RX.

Die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger in Lösung ist demnach die Summe aus der molaren Freien Verdampfungsenthalpie ΔG_v von RX, der Freien Aktivierungsenthalpie der Reaktion in der Gasphase $\Delta G^\ddagger_{\text{gas}}$ und der Freien Enthalpie der Solvation des aktivierten Komplexes $\Delta G^\ddagger_{\text{solv}}$:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_v + \Delta G^\ddagger_{\text{gas}} + \Delta G^\ddagger_{\text{solv}} \quad (1)$$

[4a] Die Änderung der Freien Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger bei der Solvation ist nach $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$ in der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger von Abbildung 1 enthalten.

[5] H. E. Cox, J. chem. Soc. (London) 119, 142 (1921); E. S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie (übersetzt von G. Koch). Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1962, S. 219.

[6] S. Winstein u. A. H. Fainberg, J. Amer. chem. Soc. 79, 5937 (1957); R. E. Robertson, R. L. Heppollette u. J. M. W. Scott, Canad. J. Chem. 37, 803 (1959).

Die Änderung der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta\Delta G^\ddagger$ beim Wechsel des Lösungsmittels ist dann gleich:

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta\Delta G_{\text{solv}}^\ddagger + \Delta\Delta G_v^\ddagger \quad (2)$$

Das Problem des Lösungsmiteleinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert sich damit im wesentlichen auf die Ermittlung der Freien Solvatationsenthalpien von Ausgangsprodukten und aktiviertem Komplex.

Wegen der Kompliziertheit der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Substrat ist eine exakte quantitative Ermittlung schwierig [3g, 7]. Trotzdem ist von vielen Autoren versucht worden – empirisch oder von bestimmten Theorien ausgehend – Geschwindigkeitskonstante oder Aktivierungsenthalpie in Verbindung zu einer charakteristischen Kennzahl des Lösungsmittels zu bringen, etwa in der Form

$$k = f(\epsilon, \mu, \dots) \text{ oder } \Delta G^\ddagger = f(\epsilon, \mu, \dots) \quad (3)$$

Ein erster Versuch in dieser Richtung war die von O. Dimroth [8a] aufgestellte Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k und der Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer. Bei der Untersuchung der intramolekularen Umlagerung des 1-Phenyl-5-hydroxy-1.2.3-triazol-4-carbonsäureesters in verschiedenen Lösungsmitteln fand er in Übereinstimmung mit einer schon von van't Hoff formulierten Regel [8b], daß die Umlagerungsgeschwindigkeitskonstante umgekehrt proportional der Löslichkeit L des sich umwandelnden Isomeren ist, gemäß

$$k = \text{const.} \cdot \frac{1}{L} \quad (4)$$

Diese und ähnliche Beziehungen haben nur eine begrenzte Gültigkeit [3d, 3e, 9].

Für Reaktionen zwischen neutralen, unpolaren Molekeln wurde von Scatchard [10] und Hildebrand [11] für verdünnte Lösungen eine Beziehung zwischen dem Aktivitätskoeffizienten γ_2 des Gelösten in verschiedenen Lösungsmitteln und der als „innerem Druck“ (internal pressure; cohesive energy density) bezeichneten Größe $\delta = \sqrt{\Delta E/V}$ abgeleitet:

$$RT \cdot \ln \gamma_2 = V_2 (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (5)$$

V_1 und V_2 sind die Molvolumina, ΔE_1 und ΔE_2 die molaren Verdampfungsenergien des reinen Lösungsmittels bzw. des reinen gelösten Stoffes, γ_2 ist der Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffes, bezogen auf den Standardzustand des reinen flüssigen Stoffes. δ ist ein Maß für die im molekularen Bereich wirksamen Kohäsionskräfte.

Die Anwendung dieser Gleichung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion



führt zu folgendem Ausdruck:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{V_A}{RT} (\delta_1 - \delta_A)^2 + \frac{V_B}{RT} (\delta_1 - \delta_B)^2 - \frac{V_{C^\ddagger}}{RT} (\delta_1 - \delta_{C^\ddagger})^2, \quad (7)$$

[7] J. D. Bernal u. R. H. Fowler, J. chem. Physics 1, 515 (1933); J. L. Franklin, Trans. Faraday Soc. 48, 443 (1952); R. Hümberlin, Chimia 17, 331 (1963); R. F. Hudson, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 215 (1964).

[8a] O. Dimroth, Liebigs Ann. Chem. 377, 127 (1910); 399, 91 (1913).

[8b] J. H. van't Hoff: Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Vieweg, Braunschweig 1898, Heft 1, S. 217.

[9] H. Eyring u. F. Daniels, J. Amer. chem. Soc. 52, 1472 (1930).

[10] G. Scatchard, Chem. Reviews 8, 321 (1931); 10, 229 (1932).

[11] J. H. Hildebrand u. S. E. Wood, J. chem. Physics 1, 817 (1933); J. H. Hildebrand u. R. L. Scott: The Solubility of Non-electrolytes. Reinhold Publ. Corp., New York 1950, S. 419.

wobei k_0 die Geschwindigkeitskonstante in idealer Lösung ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit in einem gegebenen Lösungsmittel ist nur abhängig von der Differenz der „inneren Drücke“ des Lösungsmittels und der Reaktionspartner bzw. des aktivierten Komplexes. Unter der Annahme, daß der aktivierte Komplex den Reaktionsprodukten ähnelt, ergibt sich folgende empirische Regel von Richardson und Soper [12]: „Besitzen bei einer Reaktion die Endprodukte einen höheren inneren Druck als die Ausgangsprodukte, so wird die Reaktion durch Lösungsmittel von hohem innerem Druck beschleunigt“. Die Vorstellung vom inneren Druck ist nur auf Reaktionen zwischen unpolaren Molekeln anwendbar, da andere Eigenschaften des Lösungsmittels wie sein Vermögen, H-Brücken zu bilden, und seine dielektrischen Eigenschaften vernachlässigt werden.

Bei einer Reaktion zwischen neutralen, aber polaren Molekeln [12a] überwiegen die elektrostatischen Anziehungskräfte, die zu einer Orientierungspolarisation führen. Für die Änderung der Freien Enthalpie beim Übergang eines Moleküls mit dem Dipolmoment μ und einem Radius r von einem Medium der Dielektrizitätskonstanten 1 in ein Medium der Dielektrizitätskonstanten D wurde von Kirkwood [13] Gleichung (8) abgeleitet.

$$\Delta G = -\frac{\mu^2}{r^3} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \quad (8)$$

Die Anwendung der Gleichung (8) auf Reaktion (6) (wobei A, B und C^\ddagger polare Verbindungen darstellen) unter Berücksichtigung der aus der Theorie des Übergangszustandes [3] gegebenen Beziehung

$$k = \frac{RT}{N_L h} \cdot K^\ddagger = \frac{RT}{N_L h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (9)$$

führt zu Gleichung (10)

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N_L}{RT} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \cdot \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{C^\ddagger}^2}{r_{C^\ddagger}^3} \right], \quad (10)$$

(k und k_0 sind die Geschwindigkeitskonstanten in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten D bzw. 1), die noch allgemeiner geschrieben werden kann [Gl. (11)]:

$$\ln k = \ln k_0 - U \cdot \frac{D-1}{2D+1}, \quad (11)$$

wobei U eine vom Lösungsmittel unabhängige Konstante ist. Qualitativ folgt aus dieser Gleichung, daß eine Reaktion, die über einen polaren Übergangszustand führt, durch ein Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante beschleunigt wird; quantitativ ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln k$ und $(D-1)/(2D+1)$.

Andere Betrachtungsweisen von Amis [14] sowie Laidler und Landskroener [15] führen zu einer Beziehung zwi-

[12] M. Richardson u. F. G. Soper, J. chem. Soc. (London) 1929, 1873.

[12a] Unter polaren Molekeln seien Molekeln mit einem permanenten Dipolmoment verstanden.

[13] J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 2, 351 (1934); L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936).

[14] E. S. Amis: Kinetics of Chemical Change in Solution. MacMillan and Co., New York 1949; J. chem. Educat. 30, 351 (1953); Analytic. Chem. 27, 1672 (1955).

[15] K. J. Laidler u. P. A. Landskroener, Trans. Faraday Soc. 52, 200 (1956).

schen $\ln k$ und $1/D$ [15a]. Experimentell wurde tatsächlich bei vielen Reaktionen in binären Lösungsmittelmischungen, deren Dielektrizitätskonstante sich mit dem Mischungsverhältnis ändert, beim Auftragen von $\ln k$ gegen $(D-1)/(2D+1)$ eine Gerade gefunden [16, 17]. Dieser Zusammenhang fehlt jedoch meist wenn Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösungsmitteln mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten verglichen werden.

Die Abweichungen bei Lösungsmittelgemischen beruhen im wesentlichen auf einer selektiven Solvation infolge der größeren zwischenmolekularen Wechselwirkung zwischen dem Gelösten und der stärker polaren Komponente des Lösungsmittelgemisches. In der Umgebung eines Moleküls des Gelösten entsteht dann ein Medium mit einer Dielektrizitätskonstanten, die von der makroskopischen abweicht. Anionen werden bevorzugt von H-Brücken bildenden Lösungsmitteln solvatisiert, Kationen dagegen von Lösungsmitteln, deren Moleküle freie Elektronenpaare und somit Elektronen-Donatoreigenschaften besitzen [18].

Bei Reaktionen zwischen Ionen und Ionen oder Ionen und neutralen Molekülen dominieren eindeutig die elektrostatischen Wechselwirkungen. Die dafür abgeleiteten Gleichungen stellen in beiden Fällen eine Beziehung zwischen $\ln k$ und $1/D$ her.

Für eine Reaktion zwischen Ionen kann aus dem Coulomb-Gesetz Beziehung (12) abgeleitet werden [10].

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N_L Z_A Z_B e^2}{DRT \cdot r^{\pm}} \quad (12)$$

$Z_A e$, $Z_B e$ = Ladungen der Ionen A und B; r^{\pm} = Abstand der Ionen im aktivierten Komplex; k_0 = Geschwindigkeitskonstante in einem Medium mit unendlich großer Dielektrizitätskonstanten.

Aus Gleichung (12) folgt, daß bei Reaktionen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen $\ln k$ linear mit $1/D$ zunimmt, im Falle gleichsinnig geladener Ionen $\ln k$ aber mit $1/D$ abnimmt.

Der Lösungsmiteleinfluß auf eine Reaktion zwischen Ionen und neutralen Molekülen kann ausgehend von der Bornschen Gleichung [19], welche die Freie Enthalpie für die Überführung eines Ions in ein kontinuierliches Dielektrikum angibt, durch Gleichung (13) beschrieben werden [3c, 3g, 16].

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{N_L Z^2 e^2}{2 \cdot DRT} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^{\pm}} \right) \quad (13)$$

(Ze = Ladung des Ions; r , r^{\pm} = Radius des Ions bzw. des aktivierten Komplexes; k_0 = Geschwindigkeitskonstante in einem Medium mit unendlich großer Dielektrizitätskonstanten).

Da $r^{\pm} > r$ ist, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Dielektrizitätskonstante abnehmen.

[15a] Es sei vermerkt, daß für $D > 5$ der Ausdruck $(D-1)/(2D+1)$ annähernd eine lineare Funktion von $1/D$ ist.

[16] K. J. Laidler u. H. Eyring, Ann. New York Acad. Sci. 39, 303 (1940); Chem. Abstr. 35, 2777 (1941).

[17] A. Streitwieser jr.: Solvolytic Displacement Reactions. McGraw-Hill, New York-San Francisco-Toronto-London 1962, S. 31, 48.

[18] A. J. Parker, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 16, 163 (1962); J. B. Hyne, J. Amer. chem. Soc. 82, 5129 (1960).

[19] M. Born, Z. Physik 1, 45 (1920).

Alle diese vom klassischen elektrostatischen Modell mit der Dielektrizitätskonstanten des Kontinuums abgeleiteten Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und „Polarität“ des Lösungsmittels umfassen jeweils nur einen Teilaspekt der insgesamt vorhandenen Wechselwirkungen, unter Vernachlässigung aller spezifischen Effekte, wie z. B. H-Brückenbindungen. Sie geben daher nur ein grobes Bild von der Wirkung eines Lösungsmittels auf die genannten Reaktionen. Eine Beziehung zwischen einer oder mehreren physikalischen Kennzahlen des Lösungsmittels und der Geschwindigkeitskonstanten aufzustellen, die im Sinne von Gleichung (3) alle genannten Beziehungen umfaßt, scheint wegen der komplexen Verhältnisse schwer lösbar. Nach Popovici und Pop [20] soll eine derart allgemeine Beziehung sogar prinzipiell unmöglich sein.

B. Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption [21]

Beim Vergleich der Absorptionsspektren einer Substanz in Gasphase und in Lösung wurde schon vor langer Zeit beobachtet, daß das Lösungsmittel eine Veränderung der Lage, der Intensität und der Form der Banden bewirkt [22a–22d]. Hantzsch hat diese Erscheinung „Solvatochromie“ genannt [22c]. Schon damals wurde nach einer Beziehung zwischen dem Lösungsmiteleinfluß und den Eigenschaften der Lösungsmittel gesucht (z. B. Kundsche Regel [22a]). Ursache der Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Lichtabsorption und -emission ist die unterschiedliche energetische Stabilisierung von Grund- und Anregungszustand durch zwischenmolekulare Kräfte, die zu einer Vergrößerung oder Verminderung der Anregungsenergien führen kann [23].

Ausgeschlossen werden dabei alle spektralen Verschiebungen, die durch grundsätzliche Veränderung des chromophoren Systems durch das Lösungsmittel infolge Protonisierung, Oxydation, Komplexbildung oder Gleichgewichtsverschiebung hervorgerufen werden.

Der Lösungsmiteleinfluß ist zunächst abhängig von der Art des betrachteten Elektronenüberganges. Der Ein-

[20] S. Popovici u. M. Pop, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 245, 846 (1957); 250, 1651 (1960).

[21] Zusammenfassungen siehe [21a]–[21e].

[21a] K. Dimroth, Angew. Chem. 60, 70 (1948); S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 76, 3 (1953); Chem. Zbl. 1954, 9481; Chimia 15, 80 (1961); K. Dimroth, G. Arnoldy, S. von Eicken u. G. Schiffler, Liebigs Ann. Chem. 604, 221 (1957).

[21b] A. I. Kiprianov u. W. J. Petrunin, J. allg. Chem. (russ.) 10, 613 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 1876; A. I. Kiprianov u. E. S. Timoschenko, J. allg. Chem. (russ.) 17, 1468 (1947); Chem. Abstr. 42, 8475 (1948); Ukrain. chem. J. 18, 347 (1952); Chem. Abstr. 49, 984 (1955); A. I. Kiprianov, Fortschr. Chem. (russ.) 29, 1336 (1960); Chem. Abstr. 55, 7845 (1961).

[21c] H. A. Staab: Einführung in die theoretische Organische Chemie. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960, S. 336, 385–393.

[21d] H. Meier: Die Photochemie der organischen Farbstoffe. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963, S. 44.

[21e] W. Liptay, Vortrag auf dem 2. Internationalen Farbensymposium, April 1964, Schloß Elmau.

[22a] A. Kundt, Poggendorfs Ann. Physik. Chem. [N.F.] 4, 34 (1878); Chem. Zbl. 1878, 498.

[22b] H. Kauffmann u. H. Beisswenger, Z. physik. Chem. 50, 350 (1905).

[22c] A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 953 (1922).

[22d] Übersicht über ältere Arbeiten: S. E. Sheppard, Rev. mod. Physics 14, 303 (1942).

[23] Vgl. z. B. G. Scheibe, E. Felger u. G. Rößler, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1406 (1927).

fluß eines Lösungsmittels ist ganz verschieden, je nach dem ob es sich um einen $n \rightarrow \sigma^*$ -[24], $n \rightarrow \pi^*$ -[25], $\pi \rightarrow \pi^*$ -[21] oder Charge-transfer-Übergang [26] handelt. Der Grundzustand der beiden erstgenannten Übergänge wird durch H-Brücken bildende Lösungsmittel, die das n-Elektronen-Niveau besonders stark senken, weitaus stärker beeinflußt als die anderen Zustände [27a–27g]. Die resultierende hypsochrome Verschiebung wird als ein Kriterium zur Unterscheidung zwischen $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen benutzt [28]. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen.

Bereits das Lösen einer dipollosen Verbindung (z. B. Benzol) in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. n-Hexan, CCl_4 , CS_2) führt zu einer im Vergleich zum Gasspektrum stets bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden. Dies ist durch Dispersionskräfte verursacht, die ihrerseits von der Polarisierbarkeit und damit vom Brechungsindex n des Gelösten und des Lösungsmittels abhängen. Dieser Zusammenhang zwischen Wellenzahlverschiebung und einer Funktion des Brechungsindex (allerdings unter Verwendung von n_D bei der Frequenz der gelben Natrium-D-Linie, anstatt $n_\lambda \rightarrow \infty$ bei der Frequenz 0) wurde auch experimentell von *Lauer* und *Oda* [29] am Benzol, von *LeRosen* und *Reid* [30] am Lycopin und von *Sheppard* [31] an den Cyaninfarbstoffen mit besonders leicht polarisierbaren π -Elektronensystemen gefunden.

Theoretische Berechnungen unter ausschließlicher Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkungen wurden von *Bayliss* [32a], *Longuet-Higgins* und *Pople* [32b], *Weigang* [32c] und kürzlich von *Liptay* [21e] durchgeführt und zeigten, daß die Dispersionswechselwirkungen immer zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption in einer Lösung relativ zur Gasphase führen müssen. Die von *Bayliss* [32a] abgeleitete Beziehung lautet:

$$\Delta \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{3e^2}{8\pi^2 c^2 m} \cdot \frac{f}{\tilde{\nu} \cdot a^3} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (14)$$

($\Delta \tilde{\nu}$ = Bandenverschiebung relativ zur Gasphase; f = Oszillatorenstärke; a = Radius des als kugelförmig angenommenen absorbierenden Moleküls; $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl des Übergangs; n = Brechungsindex; die anderen Symbole haben ihre übliche Bedeutung).

[24] D. P. Stevenson u. G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 84, 149 (1962).

[25] Zusammenfassung bei J. W. Sidman, Chem. Reviews 58, 689 (1958).

[26] Zusammenfassung siehe [26a]–[26c].

[26a] J. N. Murrell, Quart. Reviews 15, 191 (1961); [26b] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, S. 37–39; [26c] G. Briegleb, Vortrag auf dem 2. Internationalen Farbensymposium, April 1964, Schloß Elmau.

[27a] G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 586 (1925); 59, 2617 (1926).

[27b] A. Burawoy, J. chem. Soc. (London) 1939, 1177; W. A. Lees u. A. Burawoy, Tetrahedron 19, 419 (1963).

[27c] R. P. Mariella, R. R. Raube, J. Budde u. C. E. Moore, J. org. Chemistry 19, 678 (1954).

[27d] G. J. Brealey u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. 77, 4462 (1955).

[27e] G. C. Pimentel, J. Amer. chem. Soc. 79, 3323 (1957).

[27f] N. Mataga u. S. Tsuno, Bull. chem. Soc. Japan 30, 368 (1957); Chem. Zbl. 1960, 1110.

[27g] J.-E. Dubois u. E. Goetz, J. Chim. physique 60, 1019 (1963).

[28] M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. 9, 14 (1950).

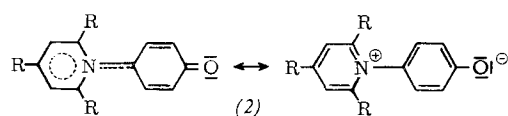
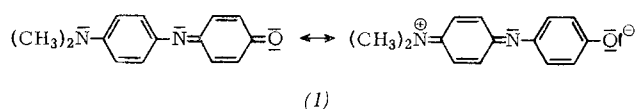
[29] K. Lauer u. R. Oda, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 851 (1936); vgl. auch B. J. Ferguson, J. chem. Physics 24, 1263 (1956) und F. A. Bovey u. S. S. Yanari, Nature (London) 186, 1042 (1960).

[30] A. L. LeRosen u. C. E. Reid, J. chem. Physics 20, 233 (1952).

[31] S. E. Sheppard, P. T. Newsome u. H. R. Brigham, J. Amer. chem. Soc. 64, 2923 (1942).

Die experimentelle Prüfung von (14) und anderen Beziehungen gab nur für wenige Lösungsmittel (Kohlenwasserstoffe, Arylhalogenide) den geforderten Zusammenhang zwischen $\Delta \tilde{\nu}$ und dem Brechungsindex [29–32c].

Zwischen Molekülen mit permanentem Dipolmoment im Grundzustand (μ_G) und unpolaren oder polaren Lösungsmittelmolekülen treten noch weitere Wechselwirkungskräfte auf: neben H-Brückenbindungskräften [33a, 33b] insbesondere Polarisationskräfte (elektrostatische Richt- und Induktionskräfte zwischen Dipolen und induzierten Dipolen). Das Ausmaß der Wechselwirkung und damit der spektralen Verschiebung hängt dabei sowohl von der Polarität des Farbstoffes als auch von der des Lösungsmittels ab und ist bei intramolekular-ionoiden Farbstoffen, etwa vom Typ der Merocyanine [34a–34e] (z. B. Phenolblau (1) [30, 35]) oder der Pyridinium-N-phenolbetaine (z. B. (2) [36]), besonders groß. In derartigen Farbstoffen ist eine Elektronendonator-Gruppe mit einer Elektronenacceptor-Gruppe



über ein konjugiertes System verbunden. Mit der Anregung ist nun eine Ladungsüberführung zwischen beiden Gruppen verbunden, deren Folge eine wesentliche Änderung des Dipolmomentes nach Größe und Richtung im Anregungszustand (μ_A) ist [37]. Qualitativ unterscheidet man zwischen Farbstoffen mit vorwiegend unpolarem Grundzustand ((1); $\mu_G < \mu_A$), deren langwellige Absorptionsbande mit zunehmender Lösungs-

[32a] N. S. Bayliss, J. chem. Physics 18, 292 (1950).

[32b] H. C. Longuet-Higgins u. J. A. Pople, J. chem. Physics 27, 192 (1957).

[32c] O. E. Weigang, J. chem. Physics 33, 892 (1960).

[33a] E. Lippert: Der Einfluß von Wasserstoffbrücken auf Elektronenspektren. IUPAC-Symposium on Hydrogen Bonding, Ljubljana 1957, Pergamon Press London-New York-Paris-Los Angeles 1959, S. 217; Chem. Abstr. 54, 19145 (1960).

[33b] W. A. Ismailski u. M. A. Mosstoslavski, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 139, 601 (1961); Chem. Zbl. 1963, 20733.

[34a] L. G. S. Brooker et al., J. Amer. chem. Soc. 73, 5326, 5332 (1951); Chimia 15, 87 (1961).

[34b] N. S. Bayliss u. E. G. McRae, J. Amer. chem. Soc. 74, 5803 (1952); E. G. McRae, Spectrochim. Acta 12, 192 (1958).

[34c] E. Lippert u. F. Moll, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 718, 853 (1954).

[34d] S. Hünig et al., Liebigs Ann. Chem. 587, 132 (1954); 592, 161 (1955); 599, 131 (1956); 612, 282 (1958); 617, 210 (1958); 636, 32 (1960).

[34e] J. T. Leach u. J. P. Phillips, J. org. Chemistry 27, 3309 (1962).

[35] L. G. S. Brooker u. R. H. Sprague, J. Amer. chem. Soc. 63, 3214 (1941).

[36] Übersicht: F. Kröhnke, Angew. Chem. 65, 605 (1953); vgl. auch W. Schneider, W. Döbling u. R. Cordua, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1645 (1937).

[37] Zur Bestimmung des Dipolmomentes angeregter Moleküle vgl. [38d] und J. Czekalla, Chimia 15, 26 (1961).

mittelpolarität bathochrom verschoben wird (positive Solvatochromie), und Farbstoffen mit polarem Grundzustand ($(2); \mu_G > \mu_A$) mit entgegengesetztem Absorptionsverhalten (negative Solvatochromie).

Über den Mechanismus der Wechselwirkung gibt es im wesentlichen zwei Theorien. Die meisten theoretischen Berechnungen der Änderung der Energieniveaus gelöster Moleküle durch das Lösungsmittel gehen davon aus, das effektive elektrische Feld am Ort des gelösten Moleküls durch das Onsagersche Reaktionsfeld [13] für einen punktförmigen polarisierbaren Dipol in einem Kugelhohlraum zu ersetzen. Solche Berechnungen wurden von Ooshika [38a], Bayliss und McRae [38b], McRae [38c], Lippert [38d], Bakhshiev [38e], Bilot und Kowski [38f] und kürzlich von Liptay [21e] vorgenommen und führten zu komplizierteren Beziehungen zwischen Wellenzahlverschiebung und Funktionen der Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindices der Lösungsmittel. Die für das Modell gemachten Vereinfachungen (Betrachtung der Moleküle des Gelösten und des Lösungsmittels als punktförmige Dipole, die von einem homogenen, isotropen dielektrischen Kontinuum umgeben sind; Vernachlässigung aller spezifischen Wechselwirkungen wie H-Brückenbindungen und Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen) führen dazu, daß die abgeleiteten Gleichungen mit den experimentellen Befunden nicht genau übereinstimmen können.

Eine zweite Betrachtungsweise geht davon aus, daß sich intramolekular-ionoide Farbstoffe vom Typ der Merocyanine in einer polaren und einer unpolaren mesomeren Grenzstruktur schreiben lassen, denen nach der Valenzstrukturmethode die Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 zugeschrieben werden können, und deren lineare Kombination

$$\Psi_G = a \cdot \Psi_1 + b \cdot \Psi_2 \quad (15)$$

die Elektronenverteilung im Grundzustand beschreibt. Von Brooker [34a], Kiprianov [21b] und Dimroth [21a], deren Arbeitskreise sich unabhängig voneinander ausführlich mit der ausgeprägten Solvatochromie der Merocyanine beschäftigten, wurde für den Wechsel des Lösungsmittels eine Verschiebung der Mesomerielage des Farbstoffes postuliert. Die Koeffizienten a und b sollen also vom Lösungsmittel abhängig sein. Nach dem von Förster [39] entwickelten Termschema hat die Anregungsenergie im Falle energiegleicher Grenzstrukturen ($a = b$) ein Minimum. Bei polaren Farbstoffen ($a > b$) beeinflussen zunehmend polare Lösungsmittel den Grundzustand im Sinne einer noch stärkeren Beteiligung der polaren mesomeren Grenzstruktur; die Symmetrie des π -Elektronensystems nimmt weiter ab und eine hypochrome Verschiebung ist die Folge. Unpolare Farbstoffe ($b > a$) sollten bei gleichsinzigem Wechsel des Lösungsmittels entgegengesetztes Absorptionsverhalten zeigen, da hier mit zunehmender Beteiligung der polaren mesomeren Grenzstruktur die Symmetrie des π -Elektronensystems zunimmt.

Quantitative Berechnungen zu den Brookerschen Farbstoffen sind von Simpson [40a] und Platt [40b] durchgeführt worden.

[38a] Y. Ooshika, J. phys. Soc. Japan 9, 594 (1954); Chem. Zbl. 1956, 9083.

[38b] N. S. Bayliss u. E. G. McRae, J. phys. Chem. 58, 1002, 1006 (1954).

[38c] E. G. McRae, J. phys. Chem. 61, 562 (1957).

[38d] E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 962 (1957); Angew. Chem. 73, 695 (1961).

[38e] N. G. Bakhshiev, Optik u. Spektroskopie (russ.) 10, 379 (1961).

[38f] L. Bilot u. A. Kowski, Z. Naturforsch. 17a, 621 (1962).

[39] Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 548 (1939).

[40a] W. T. Simpson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5359 (1951).

[40b] J. R. Platt, J. chem. Physics 25, 80 (1956).

Die Frage, in welchem Verhältnis die Beeinflussung von Grund- und Anregungszustand durch Dispersions- und Polarisationswechselwirkungen (die ihrerseits im wesentlichen durch das Dipolmoment im Grundzustand und dessen Änderung bei der Anregung bestimmt werden) sowie durch Verschiebung der Mesomerielage des Farbstoffes zur gesamten Solvatochromie beitragen, dürfte nach neueren Untersuchungen [41a] – insbesondere von Schweig [41b] und Liptay [21e] – zugunsten des ersten Effekts geklärt sein. Von Liptay wurde betont [21e], daß der Begriff Mesomerieänderung dem Begriff Polarisierung (gemessen durch die Polarisierbarkeit) äquivalent ist, und daher das Modell, das zur Deutung der Solvatochromie durch Mesomeriebeeinflussung entwickelt wurde, in dem Modell enthalten ist, das die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Farbstoff durch die Wechselwirkung zwischen punktförmigen polarisierbaren Dipolen in einem homogenen dielektrischen Kontinuum approximiert.

Wegen der vielfältigen Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Lösungsmitteln und der den Berechnungen zugrundeliegenden vereinfachenden Molekülmodelle sind die Bemühungen um allgemeingültige quantitative Beziehungen zwischen bestimmten makroskopischen Eigenschaften der Lösungsmittel und ihrer Wirkung auf die Spektren nur zum Teil erfolgreich gewesen [*].

III. Empirische Beziehungen für die Lösungsmittelpolarität

A. Die Winstein-Grunwald-Beziehung

Grunwald und Winstein [42] untersuchten nach dem S_N1 -Mechanismus verlaufende Solvolysen aliphatischer Verbindungen und leiteten daraus die „Y-Werte“ als quantitatives Maß der Ionisierungskraft eines Lösungsmittels ab. Die Beziehung zwischen Y und der Solvolysengeschwindigkeit wird durch Gleichung (16) gegeben.

$$\log \frac{k_A}{k_B} = m (Y_A - Y_B) \quad (16)$$

k_A und k_B sind die Geschwindigkeitskonstanten einer S_N1 -Solvolyse in den Lösungsmitteln A und B, m ist bei gegebener Temperatur eine Konstante, die für die solvolysierte Verbindung charakteristisch ist.

Da Gleichung (16) nur Differenzen von Y-Werten enthält, können die absoluten Werte von Y willkürlich festgelegt werden. Als Standardreaktion wurde die Solvolyse von tert.-Butylchlorid bei 25 °C gewählt, und Y folgendermaßen definiert:

$$Y = \log k^{\text{BuCl}} - \log k_0^{\text{BuCl}} \quad (17)$$

k^{BuCl} und k_0^{BuCl} sind die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von tert.-Butylchlorid bei

[41a] J. Czekalla u. G. Wick, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 727 (1961).

[41b] A. Schweig, Diplomarbeit, Universität Marburg/Lahn, 1964; K. Dimroth u. A. Schweig, unveröffentlicht.

[*] Vgl. jedoch [21e, 41b].

[42] E. Grunwald u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 70, 846 (1948); S. Winstein, E. Grunwald u. H. W. Jones, ibid. 73, 2700 (1951); A. H. Fainberg u. S. Winstein, ibid. 78, 2770 (1956).

Tabelle 1. Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität, geordnet nach fallenden E_T-Werten.

Lösungsmittel	DK [a] (25 °C)	E _T [55] [kcal/Mol] (25 °C)	Z [52] [kcal/Mol] (25 °C)	Y [42] (25 °C)	log k _{ion} [46] [sec ⁻¹] (75 °C)	Ω [50] (30 °C)	S [59] (25 °C)
H ₂ O	78,5	63,1	94,6	3,493	-1,180		0,1540
HCOOH	57,9 [f]			2,054	-0,929		0,1139
HCONH ₂	109,5 [b]	56,6	83,3	0,604			0,0463
HOCH ₂ -CH ₂ OH	37,7 [c]	56,3	85,1				0,0679
CH ₃ OH	32,6	55,5	83,6	-1,090	-2,796	0,845	0,0499
HCO-NHCH ₃	182,4 [b]	54,1					
C ₂ H ₅ OH/H ₂ O 80:20		53,6	84,8	0,000	-2,505		0,0650
HOCH ₂ -CH ₂ OCH ₃	15,95 [d]	52,3					
CH ₃ -CH ₂ OH	24,3	51,9	79,6	-2,033	-3,204	0,718	0,0000
CH ₃ -COOH	6,19	51,9 [e]	79,2	-1,639	-2,772	0,823	0,0050
C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	13,6 [f]	50,8					
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ OH	19,7	50,7	78,3				-0,0158
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	17,7	50,2	77,7				-0,0240
CH ₃ -CHOH-CH ₃	18,3	48,6	76,3	-2,73			-0,0113
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	15,2	47,0					
Propylencarbonat [n]	65,1 [g]	46,6					
CH ₃ NO ₂	38,57 [f]	46,3			-3,921 ✓	0,680	-0,134
CH ₃ CN	37,5 [f]	46,0	71,3		-4,221 ✓	0,692	-0,1039
CH ₃ SOCH ₃	48,9 [f, h]	45,0	71,1		-3,738 ✓		
C ₆ H ₅ NH ₂	6,98	44,3					0,001
Sulfolan	44,0 [d, i]	44,0					
(CH ₃) ₃ COH	12,2	43,9 [d]	71,3	-3,26			-0,1047
HCO-N(CH ₃) ₂	36,71 [b]	43,8	68,5		-4,298	0,620	-0,1416
CH ₃ -CO-CH ₃	20,5	42,2	65,7		-5,067	0,619 [f]	-0,1748
C ₆ H ₅ NO ₂	34,6	42,0					-0,218
C ₆ H ₅ CN	25,2	42,0					
ClCH ₂ -CH ₂ Cl	10,37	41,9				0,600	-0,151
C ₆ H ₅ -CO-CH ₃	17,4	41,3					
CH ₂ Cl ₂	8,9	41,1	64,2				-0,1890
(H ₃ C) ₂ N-CO-N(CH ₃) ₂	23,1 [k]	41,0					
Pyridin	12,3	40,2	64,0		-4,670	0,595	-0,1970
Chinolin	9,22	39,4					
CHCl ₃	4,70	39,1	63,2				-0,2000
α-Picolin	9,94 [f]	38,3					
CH ₃ OCH ₂ -CH ₂ OCH ₃	3,5-6,8 [a, l]	38,2	62,1 [50]			0,543	
CH ₃ -COOC ₂ H ₅	6,03	38,1			-5,947		-0,210
C ₆ H ₅ Br	5,39	37,5					-0,164
C ₆ H ₅ Cl	5,61	37,5					-0,182
Tetrahydrofuran	7,39	37,4			-6,073		
C ₆ H ₅ OCH ₃	4,30	37,2					-0,214
2,6-Lutidin	7,23 [m]	36,7					
1,4-Dioxan	2,21	36,0					-0,179
C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅	3,68 [d]	35,3 [d]					
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	4,22	34,6			-7,3		-0,277
C ₆ H ₆	2,27	34,5					-0,215
C ₆ H ₅ -CH ₃	2,38	33,9					-0,237
CS ₂	2,64	32,6					-0,240
CCl ₄	2,23	32,5					-0,245
n-Hexan	1,90	30,9					-0,337
iso-Octan	1,94 [f]		60,1				

[a] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. 6. Aufl., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Bd. II/6, S. 613.

[b] G. R. Leader, J. Amer. chem. Soc. 73, 856 (1951); G. R. Leader u. J. F. Gormley, ibid. 73, 5731 (1951).

[c] A. R. Tourky, H. A. Rizk u. J. M. Elanwar, Z. physik. Chem. NF 31, 161 (1962).

[d] Wert bei 30 °C.

[e] Interpoliert mit Hilfe von Z [52].

[f] Wert bei 20 °C.

[g] P. L. Kronick u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 77, 6114 (1955).

[h] H. L. Schläfer u. W. Schaffernicht, Angew. Chem. 72, 618 (1960).

[i] R. L. Burwell u. C. H. Langford, J. Amer. chem. Soc. 81, 3799 (1959); E. M. Arnett u. C. F. Douthy, ibid. 86, 409 (1964).

[k] T. Gäumann, Helv. chim. Acta 41, 1956 (1958); A. Lüttringhaus u. H.-W. Dirksen, Angew. Chem. 75, 1059 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 260 (1964).

[l] G. Wittig u. E. Stahnecker, Liebigs Ann. Chem. 605, 69 (1957); J. L. Down, J. Lewis, B. Moore u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3767.

[m] R. Ladenburg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 7, 816 (1901).

[n] 4-Methyl-1,3-dioxol-2-on.

25 °C in einem gegebenen Lösungsmittel bzw. in einem Standard-Lösungsmittel (wäßriges Äthanol, 80 Vol-%). Definitionsgemäß ist Y von 80-proz. Äthanol gleich Null und m für tert. Butylchlorid gleich 1,000. Damit reduziert sich die allgemeine Gleichung (16) auf die Form (18)

$$\log \frac{k}{k_0} = m \cdot Y, \quad (18) [*]$$

[*] Auf die formale Analogie dieser Gleichung in der Form $\log k = \log k_0 + mY$ zu Gleichung (11) sei hingewiesen.

[43] Übersicht bei P. R. Wells, Chem. Reviews 63, 171 (1963).

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der betrachteten Verbindung in einem gegebenen Lösungsmittel ist, k₀ die unter gleichen Bedingungen in 80-proz. Äthanol gefundene, und m die Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber einer Änderung der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels, relativ zu tert. Butylchlorid. Da nach der Theorie des Übergangszustandes der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger proportional ist, steht Y in einer linearen Beziehung zur Freien Enthalpie [43].

In Tabelle 1 sind einige Y-Werte zusammengestellt. Ihre Werte liegen zwischen +3,493 (Wasser) und -3,26 (tert. Butanol); je größer Y ist, desto größer ist die Ionisierungskraft des Lösungsmittels. Y-Werte sind darüber hinaus für eine Reihe von Lösungsmittelgemischen bekannt (Äthanol/-, Methanol/-, Aceton/-, Dioxan/-, Essigsäure/-, Ameisensäure/- und Formamid/Wasser-Mischungen sowie Essigsäure/Ameisensäure- und Dioxan/Ameisensäure-Gemische). Experimentelle Schwierigkeiten haben die Ausdehnung der Y-Skala auf weitere Lösungsmittel verhindert.

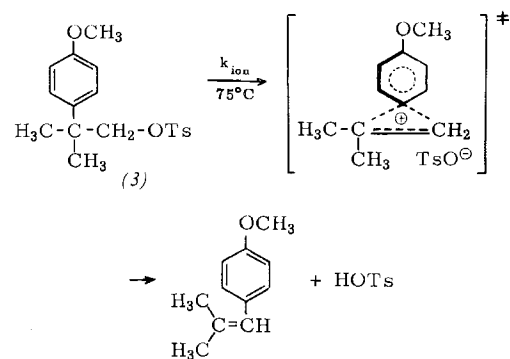
Die Y-Werte sind ein empirisches Maß für die Fähigkeit eines Lösungsmittels, Ionen zu solvatisieren, und geben in vielen Fällen bessere Korrelationen mit den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten anderer lösungsmittelabhängiger Reaktionen als die Dielektrizitätskonstante [42, 17]. Gleichung (18) wird von den Solvolysengeschwindigkeiten einiger tertiärer Halogenide und sekundärer Sulfonsäureester befriedigend erfüllt, während Gleichung (18) auf primäre $\text{S}_{\text{N}}2$ -Derivate, die nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus reagieren, und sekundäre Derivate, die ein Grenzverhalten zeigen, nur dann erfolgreich anzuwenden ist, wenn sich beim Wechsel des Lösungsmittels dessen Polarität und Nucleophilie in gleichem Maße ändern.

Trägt man Y z. B. gegen $\log k$ von Benzhydrylchlorid oder Neophylchlorid (1-Chlor-2-methyl-2-phenylpropan) in verschiedenen binären Gemischen auf, so erhält man für jedes Gemisch (Dioxan/-, Essigsäure/- und Äthanol/Wasser) eine gesonderte Gerade, obwohl bei strenger Gültigkeit von Gl. (18) alle Punkte auf der gleichen Geraden liegen müßten. Der angeblich lösungsmittelunabhängige Parameter m muß demzufolge noch einen Faktor enthalten, der ein Maß für die Nucleophilie des Lösungsmittels ist. Nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus reagierende Verbindungen unterliegen während der Ionenbildung im Übergangszustand noch dem nucleophilen Angriff des Lösungsmittels; ihre Reaktivität ist daher auch von der Nucleophilie des Lösungsmittels abhängig, und dafür ist Y kein Maß.

Der Anwendungsbereich von Gleichung (18) läßt sich erweitern, wenn man jeder Verbindung eine Reihe von m-Werten zuordnet, von denen jeweils einer für ein Lösungsmittel-Paar gilt [44]. (Beispielsweise werden für tert. Butylbromid folgende m-Werte festgelegt: 0,941 für Äthanol/Wasser-, 1,067 für Eisessig/Wasser- und 0,921 für Dioxan/Wasser-Mischungen.)

Auf die Beziehung von Swain [45], die diesen Abweichungen der m-Werte durch Nucleophilitäts- und Elektrophilitäts-Parameter für die Lösungsmittel Rechnung trägt, kann in diesem Zusammenhang nur hingewiesen werden.

In einer neueren Arbeit wurde von Smith, Fainberg und Winstein [46] mit der Ionisierungsreaktion von p-Methoxyneophyl-p-toluolsulfonat (3) eine weitere Standardreaktion zur Erkennung der Lösungsmittelpolarität eingeführt.



Die $\log k_{\text{ion}}$ -Werte (Auswahl siehe Tabelle 1) von (3) wurden in einigen Lösungsmitteln (insbesondere solchen ohne OH-Gruppen) und zahlreichen Lösungsmittelgemischen bestimmt und stellen ein ähnlich gutes Maß der solvatisierenden Kraft eines Lösungsmittels dar wie Y für Lösungsmittel mit OH-Gruppen. Die $\log k_{\text{ion}}$ -Werte stehen in guter Korrelation mit den Y-Werten (wobei allerdings für jedes Lösungsmittel-Paar eine besondere Gerade erhalten wird), den noch zu erläutern den Z- und E_{T} -Werten und den ($\log k$)-Werten einiger Umlagerungen [46]. Mit der Dielektrizitätskonstanten ergibt sich nur ein sehr roher Zusammenhang, wobei besonders die Protonen enthaltenden, H-Brücken bildenden Lösungsmittel herausfallen.

B. Die X-Werte

Mit Gleichung (16) lassen sich auch für elektrophile aliphatische Substitutionen am gesättigten Kohlenstoffatom [47] quantitative Maßzahlen für die ionisierende Wirkung eines Lösungsmittels definieren, wie dies kürzlich von Gielen und Nasielski [48] am Beispiel der nach einem $\text{S}_{\text{E}}2$ -Mechanismus verlaufenden Reaktion von Halogenen mit Zinntetraalkylen gezeigt wurde. Die von ihnen aufgestellte Beziehung (19) lautet:

$$\log \frac{k}{k_0} = p \cdot X \quad (19)$$

k und k_0 sind die Geschwindigkeitskonstanten einer elektrophilen aliphatischen Substitutionsreaktion an einer organometallischen Verbindung in einem gegebenen Lösungsmittel oder in dem als Standard-Lösungsmittel benutzten Eisessig ($X = 0$), p ist eine von dem elektrophilen Agens und der organometallischen Verbindung abhängige Konstante, während X der Polarität des Lösungsmittels proportional ist.

Als Standardreaktion (für die $p = 1,00$ gesetzt wird) wählten die Autoren die Reaktion von Brom mit Tetramethylzinn (siehe Schema 2), deren Mechanismus wahrscheinlich über einen nicht-cyclischen polaren Übergangszustand (Weg a) führt, der bei stufenweisem Verringern der Lösungsmittelpolarität in einen cyclischen übergeht (Weg b).

X-Werte sind bisher nur für vier Lösungsmittel bekannt (CH_3OH : 0,91; DMF: 0,8; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: -1,9; CCl_4 : -4,8), der Vergleich mit der Dielektrizitätskonstanten gibt keine Korrelation. Die aus den X- und Y-Werten gewonnenen Lösungsmittelreihen stimmen nicht ganz überein, da auch hier die

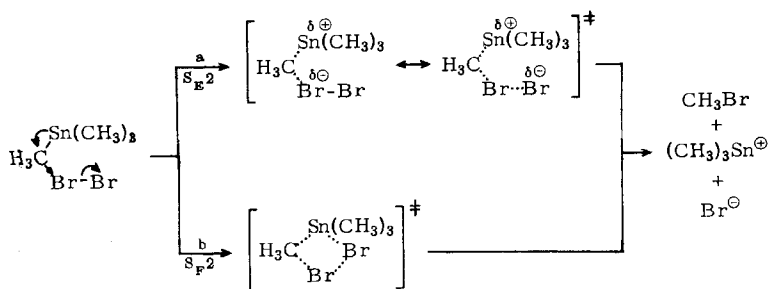
[44] S. Winstein, A. H. Fainberg u. E. Grunwald, J. Amer. chem. Soc. 79, 1597, 1602, 1608, 4146, 5937 (1957).

[45] C. G. Swain, J. Amer. chem. Soc. 70, 1119 (1948); C. G. Swain u. C. B. Scott, ibid. 75, 141 (1953); C. G. Swain, R. B. Moseley u. D. E. Bown, ibid. 77, 3727, 3731 (1955); vgl. auch J. O. Edwards u. R. G. Pearson, ibid. 84, 16 (1962).

[46] S. G. Smith, A. H. Fainberg u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 83, 618 (1961).

[47] Übersicht bei G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 453 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 382 (1962).

[48] M. Gielen u. J. Nasielski, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 228 (1963); J. organomet. Chemistry 1, 173 (1964).



Schema 2. Übergangszustände der Reaktion des Tetramethylzinn mit Brom.

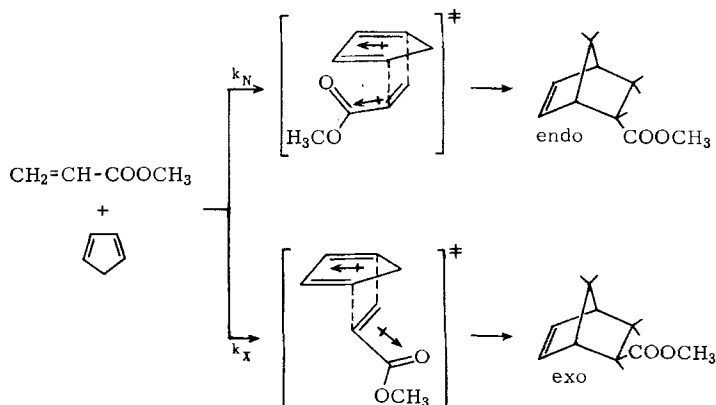
Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur wegen der Stabilisierung des polaren Übergangskomplexes durch Solvatation, sondern auch durch den elektrophilen und nucleophilen Charakter des Lösungsmittels beeinflusst wird. Die elektrophile Substitution wird wahrscheinlich durch einen „nucleophilen Zug“ des Lösungsmittels an der austretenden Gruppe ($-\text{SnR}_3$) unterstützt. Die aus dem NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ in verschiedenen Lösungsmitteln gewonnenen Kopplungskonstanten J ($^{117}\text{Sn}-^1\text{H}$), die als Maß für die Nucleophilie des Lösungsmittels gegenüber Zinn gelten können, zeigen – in Übereinstimmung mit dieser Annahme – eine Korrelation mit den X -Werten [48].

C. Die Ω -Werte

Die Tatsache, daß die Geschwindigkeit von Diels-Alder-Reaktionen – wenn auch nur in geringem Maß – vom Lösungsmittel beeinflusst wird [49], wurde von *Berson*, *Hamlet* und *Mueller* [50] zur Aufstellung einer Lösungsmittelpolaritäts-Skala ausgenutzt. Sie fanden bei der Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien an Acrylsäuremethylester, daß das Verhältnis von gebildetem endo- (N) und exo-Produkt (X) lösungsmittelabhängig ist. Da die Reaktion kinetisch kontrolliert wird, ist das Produktverhältnis N/X gleich dem Verhältnis der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten. Die Autoren definieren

$$\log \frac{k_N}{k_X} = \log \frac{N}{X} \equiv \Omega, \quad (20)$$

wobei Ω als neuer empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität vorgeschlagen wird.



Schema 3. Endo- und exo-Produkte bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadien und Acrylsäuremethylester. (Die Pfeile geben die Richtungen der Dipolmomente an).

[49] *A. Wassermann*, J. chem. Soc. (London) 1942, 623; *Mh. Chem.* 83, 543 (1952); *W. Rubin*, *H. Steiner* u. *A. Wassermann*, *ibid.* 1949, 3046.

[50] *A. Berson*, *Z. Hamlet* u. *W. A. Mueller*, J. Amer. chem. Soc. 84, 297 (1962).

Ω schwankt bei 30 °C zwischen 0,445 (Triäthylamin) und 0,845 (Methanol) und ist für 12 Lösungsmittel bekannt (Auswahl siehe Tabelle 1). Wegen der schlechten Löslichkeit der Reaktionspartner in polaren Medien sind der Erweiterung dieser Skala enge Grenzen gesetzt.

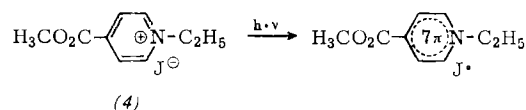
Die Zunahme von Ω mit steigender Lösungsmittelpolarität, die einer Zunahme der Differenz der Freien Aktivierungsenthalpien, $\Delta G_X^\ddagger - \Delta G_N^\ddagger$, entspricht, ist qualitativ leicht verständlich, wenn man annimmt, daß das Gesamt-Dipolmoment des endo-Übergangszustandes größer als das des exo-Übergangszustandes ist. Die dadurch bedingte bessere Solvatation des endo-Übergangszustands erniedrigt nach Abbildung 1a die Aktivierungsenthalpie mehr und führt damit zu bevorzugter endo-Addition (siehe Schema 3).

Die Ω -Werte stehen in guter Korrelation mit $\log(N/X)$ -Werten anderer Dienophile, den $\log k_{\text{ion}}$ -Werten sowie den Z - und E_T -Werten, während zur Dielektrizitätskonstanten nur für aprotische Lösungsmittel eine befriedigende Beziehung besteht.

D. Die Z -Werte

Der erste Vorschlag, solvatochrome Farbstoffe als Indikatoren der Lösungsmittelpolarität zu verwenden, stammt von *Brooker* und Mitarbeitern [51], jedoch erst *Kosower* stellte so eine umfassende Lösungsmittel-Skala auf [52]. Er fand, daß die Charge-transfer-Absorption von 1-Alkylpyridinium-jodiden eine ausgeprägte negative Solvatochromie aufweist und wählte als Testfarbstoff 1-Äthyl-4-methoxycarbonyl-pyridinium-jodid (4). Die aus der Lage des Absorptionsmaximums [$\bar{\nu}$ in cm^{-1}] berechneten molaren Übergangsenergien E_T [siehe Gl. (21)] nannte *Kosower* „ Z -Werte“.

$$E_T[\text{kal/Mol}] = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \cdot N_L = 2,859 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{\nu} \equiv Z \quad (21)$$



Hohe Z -Werte entsprechen einer hohen Übergangsenergie. Die intermolekulare Charge-transfer-Bande liegt um so kürzerwellig, je stärker die Stabilisierung des Ionenpaares durch das Lösungsmittel im Grundzustand relativ zum weniger polaren Anregungszustand ist [52, 53]. Die gemessenen Z -Werte liefern daher ein direktes empirisches Maß für das Solvatationsverhalten eines Lösungsmittels gegenüber (4).

Die Z -Werte liegen zwischen 94,6 (Wasser) und 60,1 (iso-Octan) und sind für 23 reine Lösungsmittel sowie einige wäßrige Lösungsmittelgemische bestimmt worden (Auswahl siehe Tabelle 1) [*]. Durch direkte Messung ließ sich Z nur für

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Kürzlich haben *C. Walling* und *P. J. Wagner*, J. Amer. chem. Soc. 86, 3368 (1964), Z -Werte für sechs weitere Lösungsmittel bestimmt: $Z = 58,0$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$); 59,2 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$); 60,0 ($\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$); 60,2 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$); 63,9 ($\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$); 65,0 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$).

[51] *L. G. S. Brooker*, *G. H. Keyes* u. *D. W. Heseltine*, J. Amer. chem. Soc. 73, 5350 (1951).

[52] *E. M. Kosower*, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253 (1958); *E. M. Kosower*: Molecular Biochemistry. McGraw-Hill, London 1962, S. 180; *E. M. Kosower*, J. Chim. physique 61, 230 (1964).

[53] *G. Briegleb*, *W. Jung* u. *W. Herre*, Z. physik. Chem. N.F. 38, 253 (1963).

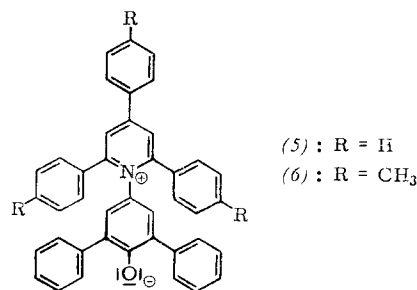
Chloroform ($Z = 63,2$; $\lambda = 452 \text{ m}\mu$) bis 70-proz. Äthanol ($Z = 86,4$; $\lambda = 331 \text{ m}\mu$) bestimmen, entsprechend einem ΔE_T -Bereich von 23,2 kcal/Mol ($\Delta\lambda = 121 \text{ m}\mu$). Höhere Z -Werte ließen sich nicht direkt ermitteln, weil die Eigenabsorption des Pyridinium-Kations die intensitätsschwache kurzwellige Charge-transfer-Bande überdeckt. Die ausgezeichnete lineare Korrelation mit den Y -Werten entsprechender binärer Lösungsmittelgemische (für Methanol/Wasser gilt z. B. $Y = 0,41632 \cdot Z - 35,877$) ermöglichte jedoch die Ermittlung von Z für polare Lösungsmittel durch Extrapolation.

Wegen der Unlöslichkeit von (4) in unpolaren Lösungsmitteln wurde als zweiter Standard-Farbstoff Pyridin-1-oxyl benutzt, wobei jedoch die maximale Verschiebung dessen solvatochromer Bande mit $28 \text{ m}\mu$ ($\lambda = 254 \text{ m}\mu$ in Wasser; $\lambda = 282 \text{ m}\mu$ in iso-Octan) recht gering ist und die Korrelation zwischen Z und den E_T -Werten des Pyridin-1-oxyls nur mäßig ausfällt. Eine Beziehung zwischen Z und der Dielektrizitätskonstanten ist nicht vorhanden. Kosower konnte jedoch zeigen [54a–54i], daß Z in ausgezeichneter Korrelation zu anderen Lösungsmittlempfindlichen Absorptionen wie z. B. der $n \rightarrow \sigma^*$ -Absorption von Alkylhalogeniden [54h], der $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption von Mesityloxyd [54a], der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption von Phenolblau [54a], der Charge-transfer-Absorption von Tropyliumjodid [54i], sowie zu kinetischen Daten (Menschutkin-Reaktion, Finkelstein-Reaktion, u. a. [54a]) steht.

E. Die E_T -Werte von Pyridinium-N-phenolbetainen

Die zur Zeit wohl umfassendste Lösungsmittel-Skala wurde von Dimroth, Reichardt, Siepmann und Bohlmann [55a–55c] aufgestellt. Die nach Gleichung (21) berechneten E_T -Werte des als Testfarbstoff benutzten Pyridinium-N-phenolbetains (5) vermögen wegen der außergewöhnlich großen Verschiebung der solvatochromen Bande die Polarität von Lösungsmitteln ausgezeichnet zu charakterisieren. Diese an (5) festgestellte Verschiebung einer solvatochromen Bande ist die größte bisher bekannte: die langwellige Bande liegt in Diphenyläther bei $810 \text{ m}\mu$ ($E_T = 35,3 \text{ kcal/Mol}$) und in Wasser bei $453 \text{ m}\mu$ ($E_T = 63,1 \text{ kcal/Mol}$), entsprechend einer

hypsochromen Verschiebung um $357 \text{ m}\mu$ ($\Delta E_T = 27,8 \text{ kcal/Mol}$). Da die solvatochrome Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt, ist es möglich, bereits mit dem Auge die Polarität eines Lösungsmittels abzuschätzen (CH_3OH : rot; $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3$ blau;



$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$: grün). Durch Säuren wird (5) am Sauerstoff protoniert, und die langwellige Bande verschwindet, so daß für Lösungsmittel wie Eisessig keine E_T -Werte ermittelt werden können. In aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist (5) unlöslich. Die Erweiterung der Lösungsmittel-Skala auf diese Lösungsmittel war aber möglich mit Hilfe alkylierter, besser löslicher Betaine, z. B. (6). Die ausgezeichnete Korrelation der E_T -Werte von (5) mit denen von (6) erlaubt es, durch Extrapolation E_T -Werte von (5) für Lösungsmittel zu erhalten, in denen es zu wenig löslich ist [55c].

Somit sind E_T -Werte für 62 reine Lösungsmittel und fünf Lösungsmittelgemische bekannt (Auswahl siehe Tabelle 1). Die E_T -Werte ändern sich beim Zusatz eines Elektrolyten und nehmen mit steigender Temperatur infolge der ausgeprägten Thermochromie der Pyridinium-N-phenolbetaine ab [56].

Bemerkenswert ist, daß sich die wegen ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten und ihres guten Lösevermögens für Salze als „stark polar“ bezeichneten Lösungsmittel wie Formamid, ($D = 109,5$), Methylformamid ($D = 182,4$) und Dimethylsulfoxyd ($D = 48,9$) gegenüber (5) keineswegs so polar verhalten. Methylformamid, das Lösungsmittel mit der höchsten Dielektrizitätskonstanten, ist tatsächlich nicht polarer als etwa Methanol; Dimethylsulfoxyd hat einen E_T -Wert ähnlich wie tert. Butanol. Die protonischen Lösungsmittel verhalten sich im Vergleich zu den aprotischen gleicher Dielektrizitätskonstante durchweg als die stärker polaren Lösungsmittel (vgl. z. B. n-Butanol und Acetophenon). Durch Abschirmung der OH-Gruppe mit sperrigen Gruppen werden die Alkohole den aprotischen Lösungsmitteln ähnlicher (vgl. Benzylalkohol \rightarrow tert. Butanol \rightarrow Pyridin). Auch bei aprotischen Lösungsmitteln gehen zunehmende sterische Hinderung und abnehmender E_T -Wert parallel (vgl. Pyridin \rightarrow α -Picolin \rightarrow 2,6-Lutidin). Zwischen E_T und den anderen empirischen Parametern für die Lösungsmittelpolarität besteht eine gute lineare Korrelation, die sich durch die Gleichung (22)

$$y = a \cdot E_T + b \quad (22)$$

- [54a] E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 80, 3261, 3267 (1958).
 [54b] E. M. Kosower u. D. C. Remy, Tetrahedron 5, 281 (1959).
 [54c] E. M. Kosower u. B. G. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. 81, 856 (1959).
 [54d] E. M. Kosower u. G.-S. Wu, J. Amer. chem. Soc. 83, 3142 (1961).
 [54e] E. M. Kosower, G.-S. Wu u. T. S. Sorensen, J. Amer. chem. Soc. 83, 3147 (1961).
 [54f] E. M. Kosower, D. Hofmann u. K. Wallenfels, J. Amer. chem. Soc. 83, 3314 (1961); 84, 2755 (1962).
 [54g] E. M. Kosower u. M. Ito, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 25.
 [54h] E. M. Kosower, M. Ito u. P.-K. Huang, Trans. Faraday Soc. 57, 1662 (1961).
 [54i] E. M. Kosower, J. chem. Physics 38, 2813 (1963).
 [54k] W. D. Closson, S. F. Brady, E. M. Kosower u. P. C. Huang, J. org. Chemistry 28, 1161 (1963).
 [54l] E. M. Kosower, J. org. Chemistry 29, 956 (1964).
 [55a] K. Dimroth u. C. Reichardt, „palette“ Nr. 11, S. 28 (1962), Zeitschr. d. Sandoz AG. (Basel).
 [55b] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann u. F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963).
 [55c] K. Dimroth u. C. Reichardt, unveröffentlicht.

[56] K. Dimroth, C. Reichardt u. A. Schweig, Liebigs Ann. Chem. 669, 95 (1963).

Tabelle 2. Korrelation von E_T -Werten [Pyridinium-N-phenolbetain (5)] mit Z , $\log k_{\text{ion}}$, Ω und S nach Gl. (22): $y = a \cdot E_T + b$.

y	a	b
Z	1,259	13,76
$\log k_{\text{ion}}$	0,179	-12,35
Ω	0,0154	-0,0389
S	0,0134	-0,704

ausdrücken läßt, wobei a und b nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt wurden und die in Tabelle 2 angeführten Werte haben. Die E_T -Werte stehen weiterhin in guter, meist linearer Korrelation zu einer großen Zahl lösungsmittelpempfindlicher Absorptionsbanden und zu einer Reihe kinetischer Daten [57].

F. Die lineare Freie-Enthalpie-Beziehung von Brownstein

In formaler Analogie zur linearen Freien-Enthalpie-Beziehung von Hammett [58] für die Reaktionen an substituierten Benzolderivaten stellte Brownstein die Beziehung (23) auf [59].

$$\frac{\log k_L}{\log k_A} = S \cdot R \quad (23)$$

k_L ist die Geschwindigkeitskonstante, Gleichgewichtskonstante oder die Funktion einer spektralen Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C, k_A entspricht denselben Größen in absolutem Äthanol. S ist eine von der Lösungsmittelpolarität abhängige Konstante ($S = 0,00$ für absoluten Äthanol), während R ein Maß für die Empfindlichkeit des betrachteten Systems gegenüber einem Wechsel des Lösungsmittels darstellt.

Als Bezugssystem wählte Brownstein den von Kosower eingeführten Standardfarbstoff (4) und setzte dessen R -Wert gleich 1,00. Diese Wahl ist ebenso willkürlich wie die Wahl der Dissoziation der Benzoesäure in Wasser bei 25 °C als Bezugsreaktion für die Hammett-Gleichung ($\rho = 1$).

Mit der Wahl eines Standard-Lösungsmittels und einer Standardreaktion können nun R - und S -Werte für jede Reaktion und jedes Lösungsmittel berechnet werden. 58 S -Werte aus den Arbeiten Kosowers wurden benutzt, um R -Werte für 9 Reaktionen zu ermitteln. In Fortsetzung dieses Verfahrens wurden 158 S - und 78 R -Werte abgeleitet, darunter R -Werte für lösungsmittelabhängige UV-, IR- und Kernresonanz-Absorptionen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtslagen. Die Beziehung von Brownstein faßt ein umfangreiches experimentelles Material zusammen, die S -Werte stellen praktisch eine empirische Verallgemeinerung der speziellen Lösungsmittelparameter dar.

[57] K. Dimroth u. C. Reichardt, unveröffentlicht.

[58] L. P. Hammett: Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York-London 1940, S. 184–199; H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

[59] S. Brownstein, Canad. J. Chem. 38, 1590 (1960).

IV. Schluß

Alle diese empirischen Parameter stellen ein umfassenderes Maß für die Polarität eines Lösungsmittels dar als die Dielektrizitätskonstante oder eine andere einzelne physikalische Größe des Lösungsmittels, da diese Parameter die Gesamtheit aller in Lösungen wirkenden zwischenmolekularen Kräfte besser widerspiegeln. Die gewählten lösungsmittelabhängigen Standardvorgänge sind mit einer Sonde vergleichbar, mit der der Lösungsmiteleinfluß rein empirisch abgetastet wird. Bei der Verwendung dieser Parameter geht man jedoch stillschweigend von der Annahme aus, daß der Anteil der zwischenmolekularen Kräfte bei der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Standardsubstanz der gleiche ist wie bei der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Substrat. Dies dürfte nur in den seltensten Fällen zutreffen, so daß die Anwendung dieser Parameter zur Charakterisierung der solvatisierenden Wirkung irgendwelcher Lösungsmittel und Folgerungen auf die Solvation beliebiger organischer Moleküle erheblich eingeschränkt scheinen. Solange die Theorie der Lösungen aber keine allgemein anwendbaren Gesetze über den Lösungsmiteleinfluß auf Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtabsorption entwickelt hat, dürfte den Parametern jedoch ein praktischer Wert nicht abzusprechen sein.

Wie es mit Hilfe der Hammett-Gleichung [58] möglich ist, bei Kenntnis der empirischen σ -Werte für jede beliebige substituierte aromatische Verbindung den Substituenteneinfluß auf das Gleichgewicht oder die Geschwindigkeit einer Reaktion (deren Reaktionskonstante ρ aus den Reaktionen einiger anderer Glieder der gleichen Verbindungsreihe ermittelt wurde) angenähert zu berechnen, so gestatten die Polaritätsparameter, den Lösungsmiteleinfluß auf die Geschwindigkeit von Substitutionsreaktionen oder die Lage von Absorptionsbanden solvatochromer Farbstoffe halbquantitativ abzuschätzen, und erlauben damit Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus oder die Art der Lichtabsorption.

Überraschend ist die gute Übereinstimmung aller Parameter, die ungeachtet der großen Variation in der Energie der Standardvorgänge immer zu einer weitgehend ähnlichen Reihenfolge der Lösungsmittel führt: Z ändert sich um ungefähr 24 kcal/Mol im Lösungsbereich von iso-Octan bis Methanol, E_T von (5) um etwa 25 kcal/Mol zwischen n -Hexan und Methanol, $-2,3 \cdot RT \cdot \log k_{\text{ion}}$ um 7 kcal/Mol beim Wechsel von Äther zu Methanol, während $-2,3 \cdot RT \cdot \Omega$ nur um 0,5 kcal/Mol zwischen Dekalin und Methanol variiert.

Herrn Prof. Dr. K. Dimroth danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit, für hilfreiche Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Für kritische Diskussionen danke ich ebenfalls Herrn Dr. W. Lipatay, Würzburg.

Eingegangen am 5. Mai 1964

Ergänzt am 17. Juli 1964

[A 408]