

103. Richard Lorenz und Elisabeth Brehmer: Substitutionsfaktoren der Affinitätskonstanten in der Gruppe der Arsinsäuren.

[Aus d. Institut für Physikalische Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 30. Januar 1923.)

Nachdem schon W. Ostwald gezeigt hatte¹⁾, daß die Affinitätskonstante der organischen Säuren bei Eintritt gleichartiger Substituenten in gleiche Stellung um einen mehr oder weniger konstanten Faktor geändert wird, gab Wegscheider²⁾ eine übersichtliche Berechnung und Zusammenstellung dieser Faktoren. Die Wegscheidersche Tabelle enthält die Faktoren, mit denen die Affinitätskonstante einer Carbonsäure zu multiplizieren ist, um die Affinitätskonstante einer Säure zu erhalten, die sich durch Substitution daraus ableitet. Beispielsweise berechnet sich die Affinitätskonstante³⁾ der *m*-Nitro-benzoesäure ($K=0.0345$) durch Multiplikation der Affinitätskonstante der Benzoesäure ($K=0.006$) mit dem für die Substitution einer Nitrogruppe in der *m*-Stellung geltenden Faktor 5.75.

Abweichungen von diesen Regelmäßigkeiten kommen bei den aromatischen Carbonsäuren nur bei den Stellungen 1:2:6 und 1:2:3 vor und zwar dann, wenn die Carboxylgruppe in 1 und die Nitrogruppe oder alkyliertes Carboxyl in 2 steht⁴⁾, doch ist auch je ein Fall von Abweichungen bei den Stellungen 1:3:4 und 1:3:5 bekannt. Doppelte *o*-Substitution bewirkt nicht selten eine Schwächung der negatивierenden Wirkung der Substituenten.

In nachstehender Arbeit wird für die Gruppe der früher untersuchten Arsinsäuren⁵⁾ eine der Wegscheiderschen ähnliche Tabelle entwickelt.

Die Wegscheiderschen Faktoren beziehen sich auf die Beeinflussung der Affinitätskonstante der Carboxylgruppe. Für Hydroxyl als dissoziationsfähige Gruppe gelten jedoch andere Werte⁶⁾. Es war daher zweifelhaft, ob die Wegscheidersche Tabelle auch für $[\text{AsO}(\text{OH})_2]$ als wasserstoff-abspaltende Gruppe Gültigkeit haben würde. Die Untersuchung ergab jedoch bei *m*- und *p*-Substitution eine gute Übereinstimmung der mit Hilfe der Wegscheiderschen Faktoren berechneten Affinitätskonstanten mit den gefundenen. Eine Übertragung der Wegscheiderschen für die Carboxylgruppe geltenden Faktoren auf die Gruppe der Arsinsäuren ist also bei *m*- und *p*-Verbindungen sachgemäß. Bei *o*-Substitution dagegen verhalten sich die Arsinsäuren anders als die Carbonsäuren, bei solchen Substituenten, die bei Carbonsäuren stark negativierend wirken, fanden wir bei Arsinsäuren nicht den gleichen Einfluß.

¹⁾ W. Ostwald, Ph. Ch. 3, 170, 241, 369 [1889].

²⁾ R. Wegscheider, Wien, Akad. Ber. II 111, 67 [1902].

³⁾ Die Affinitätskonstanten werden in der älteren Literatur in verschiedenen Maßeinheiten angegeben. Da in der Formel $\alpha^2 = c(1-\alpha)\varphi$, worin α den Dissoziationsgrad und c die Affinitätskonstante bedeutet, die Verdünnung φ in Kubikzentimetern zu rechnen ist, so empfiehlt es sich, dem Vorschlage von Kohlrausch zu folgen und $c \cdot 10^5 = K$ zu setzen, was in der vorliegenden Abhandlung durchgeführt ist.

⁴⁾ Holleman und B. R. de Bruyn, R. 20, 360 [1901].

⁵⁾ R. Lorenz und E. Schmidt, Z. a. Ch. 111, 175 [1920; R. Lorenz und E. Brehmer, B. 56, 174 [1923].

⁶⁾ Bader, Ph. Ch. 6, 295, 297 [1890].

Ein ganz vollständiger Vergleich der Phenyl-arsinsäuren mit den aromatischen Carbonsäuren konnte angesichts des uns zu Gebote stehenden Materials bisher nicht durchgeführt werden. Insbesondere kamen hierbei verschiedene Substituenten nur an solchen Arsinsäuren vor, die als zweiten Substituenten die Aminogruppe enthielten. Wie noch erläutert wird, läßt sich aber für die Aminogruppe kein allgemein gültiger Faktor aufstellen, deshalb konnte die Einwirkung solcher Substituenten nicht exakt festgestellt werden.

Die von uns zu diesen Berechnungen verwandten Affinitätskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die zweite Stufe der Dissoziation bei den hier aufgeführten Säuren bei $v = 1024$ noch nicht hervortritt.

Die Affinitätskonstante der Phenylarsinsäure, die der Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung ist, wurde zu $K = 0.027$ gefunden. Sie ist demnach eine stärkere Säure als die Benzoesäure ($K = 0.006$).

Die Aminogruppe als Substituent.

Wegscheider gibt für die Aminogruppe keinen Faktor an, da bei den Aminosäuren infolge von Hydratisierung und Bildung innerer Salze die Ostwaldsche Konstante nicht immer den Wert der sauren Dissoziation bezeichnet⁷⁾. Es läßt sich jedoch aus allen von uns untersuchten Arsanilsäuren ein annähernd gleicher Faktor für $(\text{NH}_2)\text{-}p$ berechnen, wenn man den für die Phenylarsinsäure gefundenen Wert $K = 0.027$ zugrunde legt und für die anderen Substituenten die Faktoren der Wegscheiderschen Tabelle einsetzt.

Auf diese Weise ergibt sich:

	K	Faktor für $(\text{NH}_2)\text{-}p$
Arsanilsäure ⁸⁾	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0054 \\ 0.0057 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.200 \\ 0.211 \end{array} \right.$
<i>o</i> -Toluidin-arsinsäure	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0051 \\ 0.0056 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.220 \\ 0.241 \end{array} \right.$
<i>m</i> -Toluidin-arsinsäure	0.014	0.259
3-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure	0.032	0.206
3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure	0.008?	0.204

Für die Arsanilsäure und die *o*-Toluidin-arsinsäure wurden die Faktoren für $(\text{NH}_2)\text{-}p$ sowohl aus den bei $1/64$ -molarer als auch aus den bei $1/1024$ -molarer Verdünnung berechneten Dissoziationskonstanten abgeleitet, weil bei diesen Säuren die Werte für K nicht konstant sind, sondern mit zunehmender Verdünnung ansteigen. Die zwei so gefundenen Werte weichen nicht unerheblich voneinander ab, fallen jedoch nicht aus dem Rahmen der übrigen $(\text{NH}_2)\text{-}p$ -Werte heraus. Der höchste Wert $= 0.259$ wurde aus der *m*-Toluidin-arsinsäure berechnet. Das mag seinen Grund darin haben, daß diese Säure keinen ausgesprochen amphoteren Charakter zeigt, wie aus den konstanten Werten für K hervorgeht. Es ist aber auch zu beachten, daß hier die CH_3 -Gruppe in *o*-Stellung zur Arsinsäuregruppe steht, für welche der Faktor der Wegscheiderschen Tabelle eingesetzt wurde, der möglicherweise nicht genau für Arsinsäuren paßt, da auch andere Substituenten in *o*-Stellung sich nicht in das Wegscheidersche System einfügen. Die aus der 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure abgeleitete Größe für $(\text{NH}_2)\text{-}p$ gibt nur den ungefähren Wert an, da es sich hier um einen Stoff handelt, der sich unter dem Einfluß von platinieren Elektroden zersetzt und sich deshalb der genauen Messung entzieht. Phenylarsinsäuren, bei denen die Aminogruppe in *o*- oder *m*-Stellung war, standen uns leider nicht zur Verfügung.

⁷⁾ Wegscheider, Wien. Akad. Ber. II 111, 177 [1902].

⁸⁾ vergl. auch Fichter, B. 54, 1280 [1921].

Die Hydroxylgruppe als Substituent.

Der Einfluß der Hydroxylgruppe auf die Affinitätskonstante der Carbonsäuren hängt in ganz bedeutendem Maße von ihrer Stellung ab. Wegscheider verzeichnet in seiner Faktorentabelle:

Radikal (OH)	Stellung im aromatischen Kern		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
	17	1.45	0.18

Es findet also mit steigender Entfernung des Substituenten von der sauren Gruppe ein Übergang von negativierender in positivierende Wirkung statt. Wie im folgenden gezeigt wird, gelten für die Arsinsäuren bei *m*- oder *p*-Stellung annähernd dieselben Werte, während die *o*-Stellung sich abweichend verhält, indem nämlich das (OH) dort fast denselben Einfluß ausübt, wie in *p*-Stellung.

p-Stellung. Bei Eintritt der Hydroxylgruppe in die Phenylarsinsäure in *p*-Stellung zur Arsinsäuregruppe findet wie bei den aromatischen Carbonsäuren eine bedeutende Schwächung des Säurecharakters statt. Die Affinitätskonstante der *p*-Oxy-phenylarsinsäure ist $K = 0.015$. Der Wegscheidersche Faktor für (OH)-*p* ist 0.48, daraus berechnet sich die Affinitätskonstante der *p*-Oxy-phenylarsinsäure aus der Phenylarsinsäure: $0.027 \cdot 0.48 = 0.013$; dieser Wert kommt dem praktisch gefundenen (0.015) sehr nahe. Es kann also der Wegscheidersche Faktor für (OH)-*p* hier angenommen werden.

m-Stellung. Leider sind die Leitfähigkeits-Eigenschaften noch keiner reinen Phenylarsinsäure untersucht, in der die Hydroxylgruppe in *m*-Stellung zur Arsinsäure-Gruppe substituiert ist. Wir haben daher den Einfluß dieses Substituenten aus dem Leitvermögen der 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure, deren Affinitätskonstante zwischen den Werten $K = 0.008$ bis $K = 0.0065$ gefunden wurde, ermittelt. Da man es hier mit einer Aminosäure zu tun hat, muß der Wert der Aminosubstitution in Betracht gezogen werden. Setzt man für (NH₂)-*p* den aus der Arsanilsäure berechneten Wert 0.211 und für (OH)-*m* den Wegscheiderschen Faktor 1.45, so ergibt sich die Dissoziationskonstante der 3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure zu 0.0083 aus der Phenylarsinsäure, während $K = 0.0080$ und $K = 0.0065$ gefunden wurde. Dies zeigt, daß der Faktor für die Substitution von Hydroxyl in *m*-Stellung für (OH)-*m* von dem für die aromatische Carbonsäure gültigen nicht sehr verschieden sein kann.

o-Stellung. Wie schon R. Lorenz und E. Schmidt an anderer Stelle erwähnt haben⁹⁾, ist die Dissoziationskonstante der Resorcinarsinsäure¹⁰⁾ auffallend klein: $K = 0.0063$. Die Säure ist bedeutend schwächer als die *p*-Oxy-phenylarsinsäure mit $K = 0.015$. Der Eintritt des Hydroxyls in *o*-Stellung wirkt also positivierend. Wir sehen hier einen Gegensatz zu den Carbonsäuren, wo für das Hydroxyl in gleicher Stellung der Faktor (OH)-*o* = 17 gilt. Für Arsinsäuren berechnet sich dagegen aus obigem Beispiel der Wert für (OH)-*o* = 0.42, welcher dem Wert 0.55, der für die *p*-Stellung des Hydroxyls gefunden wurde, sehr nahe kommt.

⁹⁾ R. Lorenz und E. Schmidt, Z. a. Ch. 111, 182 [1920].

¹⁰⁾ Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß in Z. a. Ch. 111, 176 [1920] ein Druckfehler vorliegt. Die Formel V soll die *o*,*p*-Dioxy-phenylarsinsäure ausdrücken.

Es ist dies bei den von uns untersuchten Säuren der einzige Fall, wo im Gegensatz zu den Carbonsäuren der Eintritt eines Substituenten positivierend statt negativierend wirkt. Wie unten gezeigt wird, wirkt auch die Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Arsinsäuregruppe bei weitem nicht so stark negativierend wie bei den Carbonsäuren.

Während im allgemeinen der Einfluß eines Substituenten von der *o*-Stellung angefangen allmählich abnimmt, zeigt sich bei den Oxy-phenylarsinsäuren die auffallende Tatsache, daß bei *m*-Stellung des Hydroxyls die Acidität erhöht wird, während bei *o*- und *p*-Stellung eine fast gleich große Schwächung erfolgt; dies zeigt folgende Zusammenstellung der Faktoren:

Radikal	Stellung im aromatischen Kern		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
(OH)	0.42	ca. 1.45	0.55

Eine ähnliche Erscheinung hat Ostwald bei den Amino-sulfonsäuren beobachtet. Dort erfolgt bei *m*-Stellung der Aminogruppe die größte Schwächung des sauren Charakters und bei *o*-Stellung die geringste, die *p*-Stellung liegt in dieser Beziehung zwischen den beiden andern. Ostwald vermutete, daß diese Tatsache in der besonderen Natur des Schwefels begründet ist¹¹⁾.

Bei den *o*-Oxy-phenylarsinsäuren kann dies im Charakter des Arsenatoms liegen oder an dem Unterschied in der Konstitution der Carboxylgruppe und der Arsinsäuregruppe.

Chlor als Substituent.

Chlor übt bei Eintritt in Carbonsäuren einen negativierenden Einfluß aus, der mit wachsender Entfernung von der sauren Gruppe abnimmt. Ganz besonders stark ist die Einwirkung des Chlors in α -Stellung bei Fettsäuren: $(\text{Cl})\text{-}\alpha = 90$. Bei den aromatischen Carbonsäuren ist die Einwirkung in *o*-Stellung auch recht bedeutend und bleibt selbst noch in *p*-Stellung negativierend. Die von Wegscheider gefundenen Faktoren sind im Folgenden zusammengestellt:

Radikal	Stellung im aromatischen Kern		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
Cl	22	2.58	1.55

Ausschließliche Chlor-Substitutionsprodukte der Phenylarsinsäure standen uns nicht zur Verfügung; wir bestimmten den Einfluß des Chlorsubstituenten durch Untersuchung der Dichlor-phenol-arsinsäure, welche die beiden Chloratome in *m*-Stellung enthält¹²⁾. Ihre Affinitätskonstante ist $K = 0.059$. Da das Hydroxyl in *p*-Stellung zur Arsinsäuregruppe steht, so ergibt sich unter Zugrundelegung des Wegscheider-

¹¹⁾ W. Ostwald, Ph. Ch. 2, 407 [1888].

¹²⁾ Durch die in dieser Arbeit ausgeführten quantitativen Berechnungen des Einflusses der Substituenten auf die Affinitätskonstante erledigt sich eine Bemerkung von R. Lorenz und E. Schmidt (l. c., S. 178), worin die Vergrößerung der Affinitätskonstante der Dichlor-phenol-arsinsäure im Vergleich mit der Chlor-benzoesäure und der Dichlor-essigsäure als »befremdend« wenig groß angesprochen wurde. Wir sprechen Hrn. Wegscheider unsern Dank aus, der uns mit Brief vom 16. Juni 1920 auf diesen Irrtum aufmerksam gemacht hat. Die gefundenen Resultate stehen im Gegenteil, worauf Wegscheider hinweist, in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel, da der Vergleich mit den Fettsäuren und etwa mit der Chlor-benzoesäure als *o*-Verbindung unstatthaft ist.

schen Faktors $(\text{Cl})\cdot m = 2.58$ und des bei Arsinsäuren gefundenen Wertes $(\text{OH})\cdot p = 0.55$ die Affinitätskonstante der Dichlor-phenol-arsinsäure in folgender Weise: Phenylarsinsäure hat $K = 0.027$; also ist $0.027 \cdot 0.55 \cdot (2.58)^2 = 0.098$; gefunden wurde für Dichlor-phenol-arsinsäure $K = 0.059$. Es muß jedoch bemerkt werden, daß bei dieser Berechnung die Einwirkung des phenolischen Hydroxyls auf die Chlorsubstituenten nicht mit in Betracht gezogen werden konnte¹³⁾. Dies erklärt, daß ein geringerer Wert gefunden wurde als berechnet und steht auch in Übereinstimmung mit der bereits von Ostwald¹⁴⁾ beobachteten Tatsache, daß die gemeinsame Wirkung zweier gleicher Substituenten weniger ausmacht, als dem Produkt der Verhältniszahlen entspricht. Der Faktor $[(\text{Cl})\cdot m]^2$ wäre theoretisch gleich $(2.58)^2 = 6.66$, während sich der Wirkungsfaktor des Produktes tatsächlich aus der gefundenen Konstante $K = 0.059$ rückwärts zu $(\text{Cl})\cdot m^2 = 3.973$, und derjenige von $(\text{Cl})\cdot m$ sich also zu 1.99 ergeben würde.

Die (CH_3) -Gruppe als Substituent.

Bei den Carbonsäuren der Fettreihe nimmt der negativierende Einfluß der Alkyle von der β -Stellung angefangen mit steigender Anzahl der eingeschobenen Kohlenstoffatome ab, um bei der δ -Stellung in positivierende Wirkung überzugehen. Dementsprechend verhalten sich auch die aromatischen Carbonsäuren; die hier geltenden Faktoren sind nach Wegscheider:

	Stellung im aromatischen Kern		
Radikal	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
CH_3	2.0	0.86	0.85

Bei den Arsinsäuren tritt die gleiche Erscheinung auf: CH_3 in *o*-Stellung zur sauren Gruppe verstärkt den Säurecharakter, in *m*-Stellung schwächt es denselben und zwar in fast gleichem Verhältnis wie bei den aromatischen Carbonsäuren.

m-Stellung. Bei der *o*-Toluidin-arsinsäure steht die CH_3 -Gruppe in *m*-Stellung zur Arsinsäuregruppe. Nach Wegscheider ist $(\text{CH}_3)\cdot m = 0.86$, setzt man $(\text{NH}_2)\cdot p = 0.211$, d. h. den von uns aus der Arsanilsäure berechneten Wert, so erhält man $K = 0.0049$, während $K = 0.0051$ gefunden wurde.

o-Stellung. Für die *m*-Toluidin-arsinsäure, welche die Methylgruppe in *o*-Stellung zur Arsinsäuregruppe enthält, müßte man, wie schon aus der Besprechung des Einflusses der Aminogruppe hervorgeht, einen etwas höheren Faktor für $(\text{NH}_2)\cdot p$ setzen, um auf den gefundenen Wert $K = 0.0137$ zu kommen. Setzt man wie bei der *o*-Toluidin-arsinsäure $(\text{NH}_2)\cdot p = 0.211$ und für $(\text{CH}_3)\cdot o$ den Wegscheiderschen Faktor 2.0, so erhält man $K = 0.0114$, was dem gefundenen Wert $K = 0.0137$ einigermassen nahe kommt.

Die Methoxyl- und die Acetaminogruppe.

Zur Beurteilung des Einflusses der beiden Gruppen $(\text{O}\cdot\text{CH}_3)$ und $(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$ stand uns nur eine Verbindung zur Verfügung, in der beide nebeneinander auftreten: die Methoxy-*N*-acetarsanilsäure, für die eine

¹³⁾ Hier wäre ein Vergleich mit der Dichlor-oxy-benzoesäure angebracht, deren Messung noch aussteht.

¹⁴⁾ W. Ostwald, Ph. Ch. 3, 248 [1889].

Dissoziationskonstante von 0.030 gefunden wurde. Wegscheider gibt für die Methoxylgruppe in *m*-Stellung den Faktor 1.08 an, für die Acetaminogruppe enthält seine Tabelle keine Angaben. Aus Ostwalds Messung der *p*-Acetamino-benzoesäure berechnet sich der Faktor ($\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$)-*p* zu 0.86¹⁵⁾. Diese Werte stimmen annähernd auch für die Phenylarsinsäuren; denn es berechnet sich daraus für oben genannte Säure $K = 0.0251$.

Die Nitrogruppe als Substituent.

Die Nitrogruppe ist derjenige Substituent, dessen Eintritt bei Carbonsäuren die größte Steigerung des sauren Charakters bewirkt. Für aromatische Carbonsäuren gelten die Wegscheiderschen Faktoren:

Radikal	Stellung im aromatischen Kern		
NO_2	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
	103	6.60	5.75

Dieser enorme Einfluß der Nitrogruppe in *o*-Stellung ist bei den Arsinsäuren nicht zu bemerken. Im Gegenteil wirkt dort die (NO_2)-Gruppe von der *o*-Stellung aus am schwächsten. Von der *m*- und der *p*-Stelle aus ist die Wirkung fast die gleiche und etwa ebenso stark wie bei den aromatischen Carbonsäuren.

p-Stellung. Bei der *p*-Nitro-phenylarsinsäure bewirkt die Nitrogruppe analog ihrem Verhalten in aromatischen Carbonsäuren eine Stärkung des sauren Charakters. Die Affinitätskonstante dieser Säure $K = 0.141$ ist 5.33-mal so groß wie die der Phenylarsinsäure. Bei völliger Analogie mit den Carbonsäuren hätte $K = 0.178$ gefunden werden müssen.

m-Stellung. Bei der *m*-Nitro-phenylarsinsäure, $K = 0.137$, ist der negativierende Einfluß der NO_2 -Gruppe ohne weiteres zu erkennen. Die Konstante der Phenylarsinsäure ist um das 5-fache gestiegen. Bei der entsprechenden 3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure, $K = 0.083$, wird dieser Einfluß durch den säureschwächenden Charakter der Gruppe (OH)-*p* zum Teil wieder aufgehoben. Im Vergleich mit der *p*-Oxy-phenylarsinsäure, $K = 0.015$, finden wir jedoch eine Steigerung der Affinitätskonstante auf das 5.5-fache.

	Ber.	Gef.
3-Nitro-phenylarsinsäure	$K \ 0.161$	0.137
3-Nitro-4-oxy-phenylarsinsäure	» 0.077	0.083

Zu bemerken ist, daß bei der 3-Nitro-phenylarsinsäure die Werte für K ziemlich stark abfallen¹⁶⁾.

Verdünnungen:	64	128	256
$K = 0.137$		0.135	0.132

(Bei den stärkeren Verdünnungen, die hier nicht angeführt werden, hat der »Dissoziationsgrad« schon die Größe 0.5 überschritten.) Die wirkliche Konstante dürfte vielleicht einen höheren Wert haben. Bei der Berechnung der Nitro-oxy-Verbindung ist der Einfluß der Nitrogruppe auf das Hydroxyl nicht in Betracht gezogen. Derselbe kann jedoch nur unbedeutend sein, da aus der Nitro- und aus der entsprechenden Nitro-oxy-Verbindung sich fast gleiche Werte für den Faktor (NO_2)-*m* ableiten lassen.

Gef. (NO_2)-*m* 5.0 und 5.5.

¹⁵⁾ W. Ostwald, Ph. Ch. 3, 263 [1889].

¹⁶⁾ R. Lorenz und E. Schmidt, Z. a. Ch. 111, 1 [1920]. Anm. Bei der oben zitierten Arbeit von R. Lorenz und E. Schmidt ist die säureschwächende Wirkung von (OH)-*p* nicht in Betracht gezogen.

o-Stellung. Bei den aromatischen Carbonsäuren pflegt der Eintritt der NO_2 -Gruppe in *o*-Stellung die Acidität ganz bedeutend zu erhöhen, der dort gültige Faktor für $(\text{NO}_2)\text{-}o$ ist 103; daraus berechnet sich für die *o*-Nitro-phenylarsinsäure $K = 2.88$; gefunden wurde aber nur $K = 0.038$. Es hat also gegenüber der Phenylarsinsäure, $K = 0.027$, keine sehr erhebliche Steigerung des Säurecharakters stattgefunden. Der Faktor $(\text{NO}_2)\text{-}p$ berechnet sich aus der experimentell gefundenen »Dissoziationskonstante« $K = 0.038$ zu 1.41 (statt 103!).

Wir vermuteten anfangs, daß hier eine Verwechslung der isomeren Nitro-phenylarsinsäuren — sei es im Präparat, sei es von seiten des die Konstitution deutenden Chemikers — vorläge. Aber die Übereinstimmung, welche die *m*- und die *p*-Nitroverbindung mit der Wegscheiderschen Tabelle zeigen, macht diese Vermutung hinfällig. Auch zeigte sich bei der *o*-Nitro-*p*-amino-phenylarsinsäure, bei welcher ja die *p*-Stellung bereits besetzt ist, die gleiche Erscheinung des geringen Einflusses der NO_2 -Gruppe. Hier wurde $K = 0.0086$ gefunden, während sich nach $0.027 \cdot 0.211 \cdot 103$ der Wert 0.586 berechnet.

Setzt man $(\text{NH}_2)\text{-}p = 0.211$, so läßt sich daraus für die Nitrogruppe der Faktor 1.51 ableiten.

	Ber.	Gef.
<i>o</i> -Nitro-phenylarsinsäure	$K \ 2.884$	0.038
1-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure	» 0.586	0.0086

Während sich also bei den Oxy-phenylarsinsäuren die *o*- und die *p*-Verbindung in bezug auf ihre Leitfähigkeitswerte fast gleich stark positiv verhalten, die *m*-Verbindung aber einen negativen Charakter zeigt, ist bei den Nitro-phenylarsinsäuren der Einfluß des Substituenten von allen Stellen aus positivierend.

Unsere Untersuchungen ergaben:

	Stellung im aromatischen Kern		
Radikal	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
NO_2	1.41	5.0	5.3
	1.51	5.5	

Wir sehen jedoch, daß hier die NO_2 -Gruppe sich in *m*- und *p*-Stellung fast gleich verhält, von der *o*-Stelle aus dagegen eine viel schwächere Wirkung auf die saure Gruppe ausübt.

Unter den von uns untersuchten Säuren befinden sich drei, welche einen Substituenten an der *o*-Stelle haben: Die *o*-Nitro-phenylarsinsäure, die *o*-Oxy-phenylarsinsäure und die *m*-Toluidin-arsinsäure, bei welcher die Methylgruppe in *o*-Stellung steht. Die letztgenannte Säure verhält sich beinahe entsprechend den Wegscheiderschen Beziehungen, während die beiden anderen Säuren ein gänzlich abweichendes Verhalten zeigen. Es ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß auch andere Substituenten von der *o*-Stelle aus dieselbe geschwächte Einwirkung auf die Arsinsäure ausüben, denn die Nitrogruppe folgt unter Umständen auch in Carbonsäuren nicht der allgemeinen Regel (nämlich dann nicht, wenn sie in 1:2:3- oder 1:2:6-Disubstitutionsprodukten neben dem Carboxyl steht). Das Hydroxyl spielt als *o*-Substituent in Phenylarsinsäuren insofern eine besondere Rolle, als es hier (vielleicht) in Nachbarschaft zu gleichen Gruppen, nämlich den (OH)-Gruppen der Säure steht.

Bei den beiden Fällen, wo wir eine Abweichung der Phenylarsinsäuren von dem Wegscheiderschen System beobachteten, handelt es sich um

Substituenten in der *o*-Stellung, die bei Carbonsäuren die Acidität in hohem Maße stärken. Die darauf bezüglichen Wegscheiderschen Faktoren sind:

$$(\text{NO}_2)\text{-}o = 103, \quad (\text{OH})\text{-}o = 17,$$

während bei den Arsinsäuren die Faktoren:

$$(\text{NO}_2)\text{-}o = 1.41, \quad (\text{OH})\text{-}o = 0.42$$

gelten. Es wäre lohnend, die Untersuchung noch auf die *o*-Chlor-, *o*-Brom- und *o*-Carboxy-phenylarsinsäure auszudehnen, die uns bisher nicht zur Verfügung standen.

Auch die hier eintretenden Substituenten haben bei Carbonsäuren stark negativierenden Charakter.

Aus dem Vergleich der Affinitätskonstanten der Phenylarsinsäuren mit denen der Phenylcarbonsäuren lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Für die Leitfähigkeit der substituierten Säuren sind ausschlaggebend:

1. Die Leitfähigkeit der Grundsubstanz, d. h. der nicht substituierten Verbindung.

2. Art und Stellung des Substituenten, und zwar wirkt derselbe Substituent von gleicher Stelle aus in derselben Weise auf die Carbon- wie auf die Arsinsäuregruppe ein, sofern der Raum zwischen beiden nicht zu klein ist. In diesem Falle kommt ein neuer Faktor hinzu:

3. Die unmittelbare Wechselwirkung zwischen Säuregruppe und Substituenten.

Diese letztere Einwirkung kann ihre Ursache haben in den spezifischen Eigenschaften der bindenden Kräfte der Atomkomplexe. Sie kann aber auch räumlicher Natur sein¹⁷⁾, so daß z. B. bei Eintritt eines *o*-Substituenten die saure Gruppe aus ihrer Lage heraus gedreht wird. Dieser Annahme würde die oft beobachtete Tatsache entsprechen, daß der zweite *o*-Substituent eine andere Wirkung als der erste ausübt (also um im Bilde zu bleiben: die Verschiebung wieder rückgängig macht, oder vielleicht noch in geringem Maße verstärkt). Bei den Arsinsäuren fehlt uns ein Beispiel für doppelte *o*-Substitution. Ostwald beobachtete den Fall gänzlich verschiedener Einwirkung der zwei *o*-Substituenten an der Salicyl- und der Resorcyssäure-(1:2:6). Die Resorcyssäure ist 50-mal so stark als die Salicyssäure, welche ihrerseits nur um das 17-fache die Benzoesäure übertrifft. Wenn nun bei der Phenylarsinsäure der Eintritt von (OH) oder (NO₂) in *o*-Stellung eine so geringe wasserstoff-abspaltende Wirkung ausübt, so ließe sich das durch eine Abkehrung der dissoziierenden Gruppen vom Substituenten erklären. Bei Besetzung der zweiten *o*-Stelle durch den gleichnamigen Substituenten kann dann möglicherweise eine ganz bedeutende Stärkung des sauren Charakters stattfinden (die wasserstoff-abspaltende Gruppe hat keinen Platz mehr, um auszuweichen). Die Untersuchung der Di-*o*-nitro-phenylarsinsäure und der Di-*o*-oxy-phenylarsinsäure böte eine äußerst interessante Ergänzung dieser Arbeit.

Die unmittelbare Wechselwirkung zwischen saurer Gruppe und Substituenten ist bei den Arsinsäuren größer als bei den Carbonsäuren. Bei letzteren finden wir in allen Fällen eine von der *p*-Stelle nach der *o*-Stelle hin zunehmende Einwirkung des Substituenten; die unmittelbare Wechsel-

¹⁷⁾ vergl. auch Ostwald, Ph. Ch. 2, 250 [1889].

wirkung ist hier nicht so stark, daß sie den Einfluß des näher kommenden Substituenten ganz aufhebt. Daß sie aber doch vorhanden ist, zeigt das anomale Verhalten der Leitfähigkeit bei doppelter *o*-Substitution. Bei der Arsinsäuregruppe ist vielleicht die Wechselwirkung mit dem *o*-Substituenten deshalb bedeutender, weil hier die wasserstoff-abspaltende Gruppe umfangreicher ist:



Tabelle 1. Affinitäts-Konstanten der Phenylarsinsäuren.
Werte für K.

	64	128	256	512	1024
Phenylarsinsäure	0.027	0.027	0.027	0.025	0.025
Arsanilsäure	0.0054	0.0057	0.0059	0.0059	—
<i>p</i> -Oxy-phenylarsinsäure	0.015	0.015	0.015	0.015	0.014
3-Oxy-4-amino-phenylarsinsäure	—	—	—	0.0067?	0.0080
Resorcin-arsinsäure	0.0063	0.0061	0.0063	0.0063	0.0063
Dichlor-phenol-arsinsäure	0.059	0.056	0.055	0.055	0.053
<i>o</i> -Toluidin-arsinsäure	—	0.0051	0.0053	0.0056	0.0056
<i>m</i> -Toluidin-arsinsäure	—	0.013	0.014	0.014	0.014
Methoxy- <i>N</i> -acet-arsanilsäure	0.032	0.031	0.029	0.029	0.032
<i>m</i> -Nitro-phenylarsinsäure	0.137	0.135	0.132	0.127	0.118
<i>m</i> -Nitro- <i>p</i> -oxy-phenylarsinsäure	0.083	0.084	0.083	0.083	0.078
<i>p</i> -Nitro-phenylarsinsäure	0.144	0.144	0.137	0.130	0.118
<i>o</i> -Nitro-phenylarsinsäure	0.038	0.037	0.037	0.036	0.035
<i>o</i> -Nitro- <i>p</i> -amino-phenylarsinsäure	—	—	0.0086	0.0085	—

Tabelle 2.

Zusammenstellung der von R. Wegscheider für die aromatischen Carbonsäuren berechneten Substitutions-Faktoren mit den von uns für die Arsinsäuren gefundenen.

Die Werte der zweiten Kolonne sind auf die Phenylarsinsäure $K=0.027$ bezogen. Diejenigen Faktoren, die aus Amino-säuren abgeleitet wurden, sind mit einem Stern bezeichnet.

	Für Carbonsäuren	Für Arsinsäuren
(NO ₂)- <i>o</i>	103	1.41, 1.51*
(NO ₂)- <i>m</i>	5.75	5.0, 5.5
(NO ₂)- <i>p</i>	6.6	5.3
(OH)- <i>o</i>	17.0	0.42
(OH)- <i>m</i>	1.45	ca. 1.45*
(OH)- <i>p</i>	0.48	0.55
(CH ₃)- <i>o</i>	2.00	2.4*
(CH ₃)- <i>m</i>	0.86	0.85*

Für die Radikale Cl, OCH₃ und NH.CO.CH₃ sind die gefundenen Faktoren nicht aufgeführt; denn ihre Einwirkung wurde nur an solchen Arsinsäuren untersucht, die einen zweiten Substituenten enthalten, dessen Einfluß sich nicht sicher feststellen ließ. So haben wir OCH₃ nur in Gemeinschaft mit NH.CO.CH₃, Cl nur bei Mitwirkung eines zweiten Chloratoms beobachten können.

Die zu dieser Arbeit benutzten Präparate wurden uns freundlicherweise vom Georg-Speyer-Haus, Frankfurt a. M., und von der Firma Leopold Cassella, Frankfurt a. M., zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen möchten.