

228. Karl Lauer: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, XV. Mitteil.: Zur Kenntnis der aromatischen Monocarbonsäuren.

[Aus d. Institut für Techn. Chemie d. Kaiserl.-Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 3. Mai 1937.)

In der XIV. Mitteilung war für die Mono-Phenole des Benzols, Naphthalins und Anthracens gezeigt worden, daß ihre elektrolytischen Dissoziationskonstanten deutliche Unterschiede untereinander zeigen, die verursacht sind durch die verschieden starke kationoide Polarisierbarkeit der einzelnen Stellungen in den kondensierten aromatischen Ringen. Die Dipol-Momente der genannten Phenole sind ebenfalls untereinander verschieden, und zwischen ihrem Quadrat und den elektrolytischen Dissoziationskonstanten besteht die Beziehung, daß das Produkt aus ihnen ein konstanter Wert ist¹⁾.

Die Untersuchung dieser Zusammenhänge bei den Monocarbonsäuren der einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe versprach weitere Einblicke in diese bemerkenswerten Erscheinungen. Es wurden daher die elektrolytischen Dissoziationskonstanten der Benzoesäure, der Naphthalin-carbonsäuren-(1) und -(2) sowie der Anthracen-carbonsäuren-(1), -(2) und -(9) bestimmt. Zur Überprüfung der Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen wurden außerdem die p_{H} -Werte ermittelt. Die gefundenen Konstanten sind in der Tafel 1 zusammengefaßt.

Es wurden weiter die Dipol-Momente der Methylester aller Carbonsäuren in Benzol bestimmt; die Ergebnisse zeigt Tafel 1.

Tafel 1. Dissoziationskonstanten $K \cdot 10^5$ und Dipol-Momente $\mu \cdot 10^{18}$. Reihe 1: Benzoesäure; 2: Naphthoësäure-(1); 3: Naphthoësäure-(2); 4: Anthracen-carbonsäure-(9); 5: Anthracen-carbonsäure-(1); 6: Anthracen-carbonsäure-(2).

Bemerkungen:	1	2	3	4	5	6
$\mu \cdot 10^{18}$ ²⁾	1.70	1.52	1.71	1.50	1.55	1.68
K a. d. Leitf.	—	—	—	23.08	20.50	6.70
K aus (H')	6.06	20.25	6.80	22.15	20.75	6.65
K a. d. Schrifttum ³⁾	6.00	20.40	6.80	—	—	—
K (Mittelwert)	6.00	20.30	6.80	22.60	20.62	6.68
$(K) \cdot (\mu)^2$	17.30	47.00	19.90	50.90	49.40	18.80

Berechnet man das Produkt aus dem Quadrat der Dipol-Momente der Methylester und den Dissoziationskonstanten der freien Säuren, so bekommt man im Gegensatz zu den Phenolen keine Konstanten. Dies kann seine Ursache haben in einem von den freien Carbonsäuren verschiedenen Gang der Dipol-Momente der Methylester. Leider war es mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht möglich, die Momente der freien Carbonsäuren zu bestimmen. Hierzu kommt, daß die freien Säuren in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln stark assoziiert sind, so daß die erhaltenen Werte nicht ohne weiteres vergleichbar sind³⁾.

¹⁾ B. **70**, 1127 [1937].

²⁾ I. W. Williams u. R. J. Allgeier, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2420 [1927]; H. L. Donle, Ztschr. physik. Chem. (B) **14**, 326 [1931]; A. E. van Arkel u. J. L. Snoek, Ztschr. physik. Chem. (B) **18**, 159 [1932].

³⁾ H. G. Bethmann, Ztschr. physik. Chem. **5**, 399 [1890]; C. G. Derick u. O. Kamm, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 395 [1917].

An und für sich ist es wenig wahrscheinlich, daß die Dipol-Momente der freien Carbonsäuren und ihrer Methylester in ihrem Gang stark verschieden sind. Als Maß für die Polarisierbarkeit eines Moleküls kann auch die Exaltation der Molekularrefraktion gelten. Betrachtet man diese und ihren etwaigen Zusammenhang mit den elektrolytischen Dissoziationskonstanten der Phenole und Carbonsäuren, dann erhält man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß schon die Kohlenwasserstoffe deutliche Exaltationen zeigen, ein Vergleich daher nur für die Hydroxylverbindungen desselben Stammkohlenwasserstoffes möglich ist, für die Naphthole die aus Tafel 2 ersichtlichen, übereinstimmenden Werte.

Das Produkt aus dem Quadrat der spezif. Exaltation $E\Sigma_D^{20}$ der Äthyläther und den Dissoziationskonstanten der freien Phenole zeigt diese Konstanz, ebenso das Produkt unter Verwendung der molekularen Exaltationen EM_D . Diese Tatsache ist nicht nur von allgemeiner Bedeutung, sondern auch im Hinblick auf die Anwendbarkeit der Dipol-Momente der Ester an Stelle der Momente der freien Säuren.

Im allgemeinen sollten bei Mono-Abkömmlingen der Kohlenwasserstoffe die relativen Exaltationen von Isomeren ohne Rücksicht auf die Natur des Substituenten bestimmt werden durch die besondere Natur der einzelnen Stellungen des Kohlenwasserstoffes. Verwendet man in diesem Sinne die $E\Sigma_D^{20}$ -Werte der 1- und 2-Chlor-anthracene — die der Anthrole sind nicht bekannt — zur Berechnung des Produktes mit den Dissoziationskonstanten, so erhält man ebenfalls Konstanz der Produkte für das 1- und 2-Anthrol.

Dies alles beweist lediglich die innerhalb des aromatischen Ringes sich fortpflanzende Polarisierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer einfachen Abkömmlinge, deren Substituent aus einem oder zwei Atomen besteht. Wesentlich andere Verhältnisse müssen für die Carbonsäuren gelten. Wie die letzten Zeilen der Tafel 2 zeigen, erhält man in Übereinstimmung mit den Berechnungen bei Verwendung der Dipol-Momente auch mit den spezif. Exaltationen keine konstanten Werte⁴⁾.

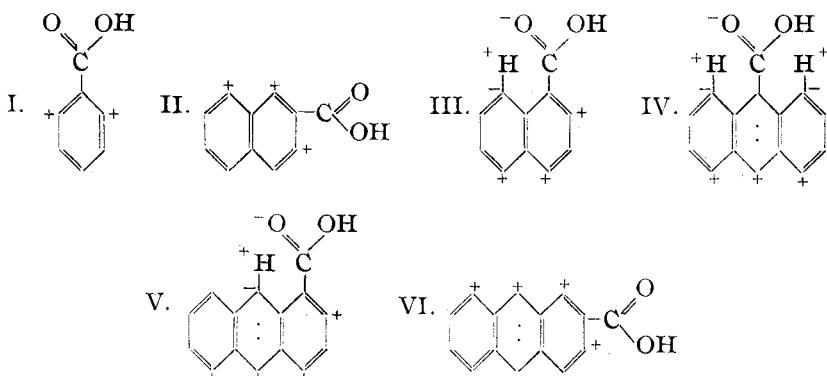
Tafel 2.

Verbindung	$K \cdot 10^{10}$	EM_D	$K \cdot (EM)^2$	$E\Sigma_{20}$	$K \cdot (E\Sigma)^2$
1-Naphthol	1.46	—	—	2.0	5.85
2-Naphthol	1.22	—	—	2.2	5.90
1-Naphthol-äthyläther	(1.46)	3.06	13.7	1.8	4.71
2- „ „	(1.22)	3.50	14.8	1.9	4.40
1-Anthrol (Cl-Anthracen)	1.32	—	—	3.8	19.0
2- „ („)	1.20	—	—	3.9	18.3
Naphthoësäure-(1)-ester	(20.3)	—	—	1.7	58.6
„ -(2)- „	(6.8)	—	—	1.9	24.5

Die Ursachen für diese Unstimmigkeit bei den Carbonsäuren können zweierlei Art sein. Einmal kann die Beziehung zwischen dem Dipol-Moment bzw. der Exaltation und den Dissoziationskonstanten bei den Phenolen eine zufällige Erscheinung ohne tieferen Sinn sein. Dies ist wenig wahrscheinlich, da es schon an sich sehr merkwürdig ist, daß die Dissoziationskonstanten der Phenole des Benzols, Naphthalins und Anthracens so nahe beieinander liegen.

⁴⁾ Die verwendeten Messungen der Exaltationen stammen von K. v. Auwers u. A. Frühling, A. 422, 206 [1921].

Dann kann aber auch der besondere Bau der Carbonsäuren Ursache für diese auffallend hohen Dissoziationskonstanten der Naphthoësäure-(1) sowie der Anthracen-carbonsäuren-(9) und -(1) sein. Betrachtet man daraufhin die schematischen Formeln der Säuren, dann ergeben sich die folgenden Bilder:



Der Unterschied zwischen den Formeln I, II und VI einerseits und den Formeln III, IV und V andererseits besteht darin, daß sich in ersteren in *o*-Stellung zur Carboxyl-Gruppe kationoide Stellungen befinden, während dies in der zweiten Gruppe zwar ebenfalls der Fall ist, sich aber übereinstimmend in allen drei Säuren in *peri*-Stellung zum Haft-Kohlenstoffatom der Carboxyl-Gruppe ein anionoides Kohlenstoff-Atom befindet.

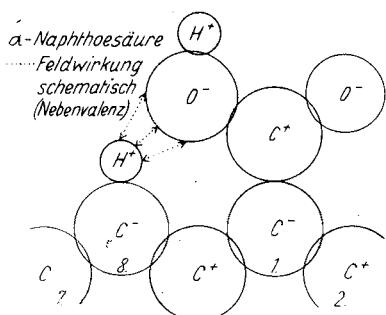


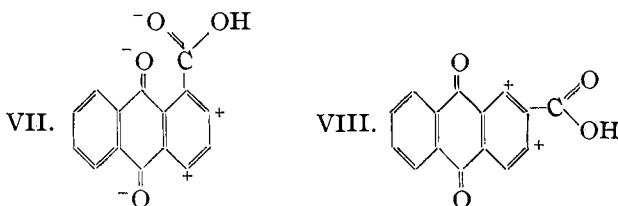
Abbildung 1.

Ein anionoides Kohlenstoff-Atom ist gekennzeichnet durch ein an ihm befindliches Wasserstoff-Atom, das die Neigung hat, sich als Proton abzuspalten, also kationoider Natur ist. Wir haben demnach in nächster Nähe der dissoziierenden Gruppe ein kationoides Atom, das mit einem der beiden anionoiden Sauerstoff-Atome der Carboxyl-Gruppe in Wechselwirkung treten wird. In Abbild. 1 sind die räumlichen Verhältnisse dieser Gruppierung, die zu einem Sechs-Ring durch „Nebenvalenz-Betätigung“ führt, im Verhältnis wiedergegeben.

Es ergibt sich demnach die Möglichkeit, daß das Herausfallen der durch III, IV und V dargestellten Carbonsäuren aus der Reihe bedingt ist durch eine „Feldwirkung“ eines zweiten Substituenten, als der in diesem Falle ein kationoides Wasserstoff-Atom wirkt. Hierbei ist eine Deformation der Carboxyl-Gruppe anzunehmen, die diese in die Ringebene zu zwingen sucht.

Die hierbei auftretende Vergrößerung der elektrolytischen Dissoziationskonstanten ist wieder wie bei den Phenolen bedingt durch eine Vergrößerung der Ionen-Abstände, deren tiefere Ursache in einem Hinziehen des negativen Ionen-Schwerpunktes nach dem kationoiden Wasserstoff-Atom liegt.

Ist diese Annahme, die sich aus den räumlichen Verhältnissen zwanglos ergibt, sobald man für entgegengesetzte Polaritäten Anziehung gelten läßt, richtig, dann muß bei den durch III, IV und V dargestellten Säuren der starke Unterschied in den Dissoziationskonstanten gegen die der durch I, II und VI dargestellten Säuren verschwinden, sobald dieses kationoide Wasserstoff-Atom verschwindet. Dies ist nun tatsächlich der Fall bei den Anthrachinon-carbonsäuren und Anthrachinon-sulfonsäuren, wie die folgenden Formeln zeigen.



Formel VIII ist grundsätzlich identisch mit Formel VI, während Formel VII grundsätzlich verschieden ist von Formel V. In beiden Fällen ist die induzierte Polarität zu erwarten und eine Feldwirkung durch den Raum, die hier aber nicht zur Ausbildung eines Sechs-Ringes führen kann. Über-einstimmend damit sind die Dissoziationskonstanten der beiden Monocarbonsäuren des Anthrachinons verschieden, das Verhältnis der Säuren $\alpha:\beta$ jedoch ist von 3:1 bei den Anthracen-Abkömmlingen auf 1.1:1.0 zurückgegangen (Tafel 3).

Daß auch die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe sich entsprechend verhalten, zeigt Tafel 3. Die beiden Naphthalin-monosulfonsäuren zeigen in bezug auf die Benzolsulfonsäure dieselben Erscheinungen wie die Carbonsäuren. Ebenso ist das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der beiden Anthrachinon-monosulfonsäuren bei deutlich größerer Stärke der α -Säure 1.30:1.0.

Wir haben demnach in der Reihe der Monocarbonsäuren und Monosulfonsäuren der einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe die Erscheinung, daß durch Bildung eines Nebenvalenz-Sechsringes, an dem nur ein Ion beteiligt ist, die elektrolytische Dissoziationskonstante erhöht wird. Dies steht in Parallel mit der Tatsache, daß für die α -Oxy-anthrachinone, bei denen ein ebensolcher Nebenvalenz-Sechsring, an dem jedoch beide Ionen beteiligt sind, entsteht, auffallend niedrige Dissoziationskonstanten gefunden wurden^{5).}

Eine der Ursachen für die verschieden große Leitfähigkeit isomerer Säuren könnte auch darin gesucht werden, daß infolge räumlicher Verschiedenheiten der Anionen die Wanderungsgeschwindigkeiten verschieden sind. Wie Spalte 3 der Tafel 3 zeigt, ist dies aber nicht der Fall, da die Ionen-Äquivalentleitfähigkeiten isomerer Säurepaare innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmende Werte zeigen.

⁵⁾ G. F. Hüttig, Ztschr. physik. Chem. 87, 129 [1914].

Tafel 3. Dissoziationskonstanten $K \cdot 10^5$ bzw. $K \cdot 10^1$ der Carbonsäuren und Sulfonsäuren. Verhältnis der Konstanten der α - und β -Säuren, Anionen-Äquivalentleitvermögen AA und daraus berechnete A_∞ . Temp. 20°.

Carbonsäuren des:	$K \cdot 10^5$	K_1/K_2	AA	A_∞
Benzols ⁶⁾	6.00	—	32.4	347.4
Naphthalins-(1) ⁶⁾	20.30	—	30.0	345.0
„ -(2) ⁶⁾	6.80	3.0 : 1.0	29.9	344.9
Anthracens-(9)	22.60	—	26.7	341.7
„ -(1)	20.62	—	27.0	342.0
„ -(2)	6.68	2.8 : 1.0	26.8	341.8
Anthrachinons-(1)	42.70	—	22.0	337.0
„ -(2)	38.20	1.1 : 1.0	22.2	337.2
Sulfonsäuren des	$K \cdot 10^1$			
Benzols ⁸⁾	2.0	—	34.2	349.2
Naphthalins-(1)	6.8	—	30.4	345.4
„ -(2) ⁸⁾	2.7	2.5 : 1.0	30.2	345.2
Anthrachinons-(1)	5.4	—	49.0	364.0
„ -(2)	4.2	1.3 : 1.0	49.2	364.2

Beschreibung der Versuche.

Verwendete Stoffe: Alle Säuren wurden nach den Angaben des Schrifttums hergestellt und durch Umkristallisieren aus Wasser, Essigsäure und Benzol gereinigt. Die Ester wurden durch Einleiten von HCl in die methylalkoholischen Lösungen der Säuren erhalten.

Benzoësäure: Schmp. 121.6°; Methylester: Schmp. 12.5°. — Naphthoësäure-(1): Schmp. 162.2°; Methylester: Schmp. 59.5°. — Naphthoësäure-(2): Schmp. 185.5°; Methylester: Schmp. 77.8°. — Anthracen-carbonsäure-(1): Schmp. 246°; Methylester: Schmp. 116—118° (Zers.). — Anthracen-carbonsäure-(2): Schmp. 279° (Zers.); Methylester: Schmp. 128° (Zers.). — Anthracen-carbonsäure-(9): Schmp. 219.5° (Zers.); Methylester: Schmp. 112°. — Anthrachinon-carbonsäure-(1): Schmp. 293.5°. — Anthrachinon-carbonsäure-(2): Schmp. 290°. — Anthrachinon-sulfonsäure-(1): Schmp. 214° (Zers.). — Anthrachinon-sulfonsäure-(2): Schmp. 210° (Zers.).

Wasser: Für die Messungen wurde ein nochmals destilliertes Leitfähigkeitswasser des Handels verwendet. Eigenleitfähigkeit: $1.021 \cdot 10^{-6}$ bei 20°.

Dissoziationskonstanten: Aus der (H)-Konzentration teilweise neutralisierte Lösungen. Temperatur 20°, Methylrot als Indicator. Konzentration der Lösungen 0.001 Mol/l. $\alpha = 0.95$.

	PH	$K \cdot 10^5$
Naphthoësäure-(1): 20 ccm — 10 ccm NaOH	5.67	20.30
20 ccm — 2 ccm NaOH	4.67	20.20
Naphthoësäure-(2): 20 ccm — 10 ccm NaOH	6.14	6.84
20 ccm — 2 ccm NaOH	5.15	6.76
Benzoësäure: 20 ccm — 10 ccm NaOH	6.19	6.06
Anthracen-carbonsäure-(9): 20 ccm — 10 ccm NaOH	5.63	22.31
20 ccm — 2 ccm NaOH	4.63	22.00
Anthracen-carbonsäure-(1): 20 ccm — 10 ccm NaOH	5.65	20.95
20 ccm — 2 ccm NaOH	4.66	20.57
Anthracen-carbonsäure-(2): 20 ccm — 10 ccm NaOH	6.15	6.80
20 ccm — 2 ccm NaOH	5.16	6.50

⁶⁾ Angaben nach den Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl.

Leitfähigkeitsmessungen.

	v A_v				K	A_∞
Anthracen-carbonsäure-(9) . .	500	750	1000	1500	22.50×10^{-5}	341.7
	96.8	114.6	130.3	146.2		
Anthracen-carbonsäure-(1) . .	500	750	1000	1500	18.90×10^{-5}	342.0
	91.4	109.0	123.4	140.2		
Anthracen-carbonsäure-(2) . .	500	750	1000	1500	6.52×10^{-5}	341.8
	56.8	69.5	77.5	92.6		
Anthra chinon-carbonsäure-(1)	250	350	500	—	4.27×10^{-4}	337.0
	93.0	105.5	120.5	—		
Anthrachinon-carbonsäure-(2)	150	250	350	500	3.82×10^{-4}	337.2
	71.2	88.9	102.1	118.3		
Anthrachinon-sulfonsäure-(1)	1	2	3	—	5.40×10^{-1}	364.0
	168.0	229	254	—		
Anthrachinon-sulfonsäure-(2)	1	2	3	—	4.2×10^{-1}	364.2
	164.9	218.5	241.2	—		
Na phthalin-sulfonsäure-(1) . .	1	2	3	—	6.80×10^{-1}	345.4
	186.5	236.1	252.0	—		

229. Richard Kuhn, Pierre Desnuelle und Friedrich Weygand: Zur Spezifität des Lactoflavins; die Bedeutung der Stellung der Methylgruppen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 21. April 1937.)

Im Hinblick auf die Spezifität des Lactoflavins als Vitamin und als Co-Ferment haben wir die folgenden 4 isomeren Flavine dargestellt: 6.8-Dimethyl-9-*l*-arabo-flavin (I), 6.8-Dimethyl-9-*d*-ribo-flavin (II), 5.7-Dimethyl-9-*l*-arabo-flavin (III) und 5.7-Dimethyl-9-*d*-ribo-flavin (IV).

Vergebliche Versuche zur Synthese dieser Farbstoffe haben P. Karrer und F. M. Strong¹⁾ beschrieben. Uns gelang die Synthese der 6.8-Dimethyl-flavine I und II durch Umsetzung von *l*-Arabinamin und *d*-Ribamin²⁾ mit 1.3-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol (V).

Dieser Dinitrokörper hat die bemerkenswerte Eigenschaft, mit Ammoniak nur die 4-ständige Nitrogruppe gegen NH₂ unter Bildung von 1.3-Dimethyl-4-amino-5-nitro-benzol (VI) auszutauschen. Die diesbezügliche Angabe von J. J. Blanksma³⁾ fanden wir durchaus bestätigt, und wir konnten die Einheitlichkeit des erhaltenen Produkts durch chromatographische Adsorptionsanalyse weiter erhärten. Auch mit *l*-Arabinamin und mit *d*-Ribamin

¹⁾ Helv. chim. Acta **19**, 483 [1936].

²⁾ Vorschriften für die Darstellung von *l*-Arabinamin, *d*-Ribamin und *l*-Rhamnamin sowie der entsprechenden Anisal-Verbindungen finden sich im Versuchsteil.

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 181 [1905].