

MANLIO SANESI und GIORGIO TRAVERSO

# Die Dipolmomente des Meribicyclo-epidithio-(2.4)-heptadien-thions-(6), des Epidithio-(2.4)-heptadienons-(6) und des Epidiseleno-(2.4)-heptadienons-(6)

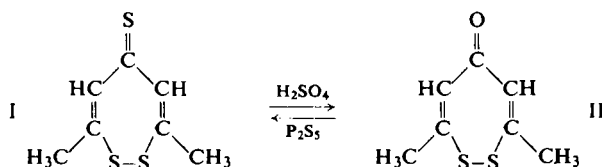
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Pavia, Italien

(Eingegangen am 19. April 1960)

*Herrn Professor F. Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet*

Von den in der Überschrift genannten meri-bicyclischen Verbindungen III, IV und V werden die Dipolmomente bestimmt und in Bezug auf die konstitutionellen Eigenarten der Verbindungen diskutiert. In der Reihenfolge  $III < IV < V$  nimmt die Fähigkeit zur Bildung eines 2.4-Dinitrophenylhydrazons zu, was in Einklang mit der aus den Dipolmomenten gefolgerten Zunahme ihres ketonischen (und Abnahme ihres „aromatischen“) Charakters steht.

Ende 1925 beschrieben F. ARNDT und Mitarbb.<sup>1)</sup> eine rote kristalline Verbindung der Summenformel  $C_7H_8S_3$ , der sie die Struktur I mit einem siebengliedrigen Ring zuschrieben. Später konnten F. ARNDT und C. MARTIUS<sup>2)</sup> diese Struktur bestätigen und zeigen, daß die Verbindung I durch Substitution eines Schwefel- durch ein Sauerstoffatom reversibel in eine gelbe Verbindung überführbar ist, der sie die Struktur II zuschreiben.



Im Verlaufe der Untersuchungen an  $\gamma$ -Pyron und seinen Derivaten, die an diesem Institut durchgeführt werden, wurde kürzlich erkannt<sup>3)</sup>, daß die Verbindungen vom Typ II ein Zwischenglied in der Umwandlung der 4-Thio- $\gamma$ -pyrone mittels Natriumsulfids oder -hydrogensulfids in die 1.4-Dithio- $\gamma$ -pyrone bilden. Deshalb erregte diese Verbindungsklasse unsere Aufmerksamkeit; auch auf Grund von Anregungen von Prof. ARNDT, die uns sehr willkommen waren und für dessen Interesse wir uns herzlich bedanken, wurden neue Verbindungen dieses Typs dargestellt und die möglichen Mechanismen der Reaktion und der Umlagerung untersucht<sup>4)</sup>.

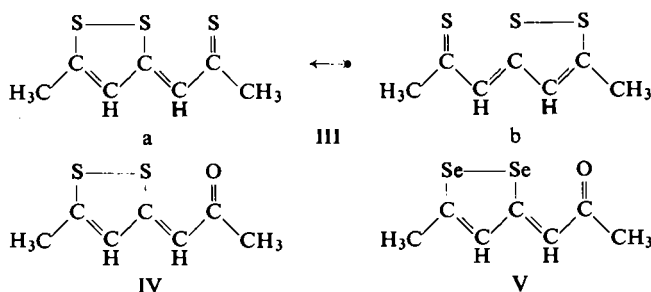
<sup>1)</sup> F. ARNDT, P. NACHTWEY und J. PUSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1633 [1925].

<sup>2)</sup> Vgl. F. ARNDT, R. SCHWARTZ, C. MARTIUS und E. ARON, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul A **13**, 57 [1948].

<sup>3)</sup> G. TRAVERSO und M. SANESI, Ann. Chimica **43**, 795 [1953].

<sup>4)</sup> G. TRAVERSO, Ann. Chimica **44**, 1018 [1954]; **45**, 694 [1955]; **46**, 821 [1956]; **47**, 3 [1957]; Chem. Ber. **91**, 1224 [1958]; F. ARNDT und G. TRAVERSO, Chem. Ber. **89**, 124 [1956]; A. A. BOTHNER-BY und G. TRAVERSO, Chem. Ber. **90**, 453 [1957].

Besondere Bedeutung für die Struktur dieser Verbindung haben die röntgenographischen Untersuchungen von BEZZI und Mitarbb.<sup>5)</sup> an Kristallen der Verbindung I gewonnen, denen kernmagnetische Resonanzuntersuchungen durch H. G. HERTZ und Mitarbb.<sup>6)</sup> an den Verbindungen I und II sowie den ihnen entsprechenden einfachen, nichtmethylierten Typen in Schwefelkohlenstofflösung folgten. Diese indirekten Untersuchungen führten übereinstimmend an Stelle von I zu einer „bicyclischen“, durch Resonanz zwischen den Grenzformeln III a  $\leftrightarrow$  b gekennzeichneten Struktur. Die röntgenographischen Untersuchungen an der Verbindung II sind im Gange; man kann jedoch aus den Versuchen von HERTZ schließen, daß diese Verbindung die Struktur IV mit analoger „bicyclischer Mesomerie“ besitzt, die auch für die gelöste



Molekel zutrifft; jedenfalls „... ist der Einfluß des schwefelhaltigen Molekülrestes auf die CO—CH<sub>3</sub>-Gruppe erheblich, und ... die Gruppe CO—CH<sub>3</sub> hier schon keine Ketogruppe mehr“<sup>7)</sup>.

Wir haben nun das Dipolmoment einiger Glieder dieser interessanten Verbindungsklasse in Benzollösung bestimmt. Bei den Verbindungen III und IV wurden die Bestimmungen bei 20 und 50° durchgeführt, an der analogen Diselenenverbindung V<sup>8)</sup> wurde nur bei 20° gemessen. Folgende Resultate wurden erhalten:

Verbindung *)	20°	50°
Meribicyclo-epidithio-(2.4)-heptadien-thion-(6) (III)	$\mu = 3.52$	$\mu = 3.54 \text{ D}$
Epidithio-(2.4)-heptadienon-(6) (IV)	4.00	4.00
Epidiseleno-(2.4)-heptadienon-(6) (V)	3.30	—

\*) Die Nomenklatur folgt den Vorschlägen von HERTZ und Mitarbb.<sup>6)</sup>

Die beobachtete Änderung des Dipolmomentes von III zwischen 20 und 50° liegt innerhalb der Fehlergrenze: man kann deshalb schließen, daß sich sowohl für die Verbindung III wie auch für IV das Dipolmoment im betrachteten Temperaturbereich nicht ändert.

Diese Daten können durch Vergleich der experimentell ermittelten Dipolmomente mit den auf Grund einer vernünftigen Auswahl der Gruppen- und Bindungsmomente berechneten interpretiert werden.

<sup>5)</sup> a) S. BEZZI, M. MAMMI und C. GARBUGLIO, *Nature* [London] **182**, 247 [1958]; b) S. BEZZI, C. GARBUGLIO, M. MAMMI und G. TRAVERSO, *Gazz. chim. ital.* **88**, 1226 [1958].

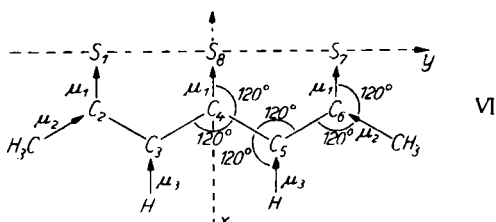
<sup>6)</sup> H. G. HERTZ, G. TRAVERSO und W. WALTER, *Liebigs Ann. Chem.* **625**, 43 [1959].

<sup>7)</sup> l. c.<sup>6)</sup>, S. 57.

<sup>8)</sup> G. TRAVERSO, *Ann. Chimica* **47**, 14 [1957].

Betrachten wir zuerst die Verbindung III. Ihr „aromatischer“ Charakter erlaubt, zusammen mit den kernmagnetischen Resonanzspektren und der Konstanz des Dipolmomentes bei verschiedenen Temperaturen, die Aussage, daß das Molekülskelett für das Molekül in Lösung, wie auch im Kristallgitter, in *einer* Ebene liegt. Eine Berechnung des Dipolmomentes ist auf Grund folgender Überlegung möglich:

Die „bicyclische Mesomerie“ (no-bond resonance), die in dieser Verbindung vorliegt<sup>5,6)</sup>, führt, vom Standpunkt der Elektronentheorie, zu einer starken Delokalisierung von 8  $\pi$ -Elektronen (die  $p_z$ -Elektronen der C-Atome 2, 3, 4, 5 und 6 und der Schwefelatome 1, 7 und 8 (vgl. Schema VI)) und von sechs  $\pi$ -Elektronen (wohl der 3  $p_x$ -Orbitale des mittleren Schwefelatoms). Diese beiden nicht lokalisierten Systeme



( $\pi$  und  $\sigma$ ) sind einem System mit lokalisierten  $\sigma$ -Bindungen, das durch die Einfachbindungen C—C, C—H und C—S charakterisiert ist, überlagert. Deshalb kann man das Gesamtdipolmoment der Molekel betrachten als Resultierende eines Moments  $\mu_\sigma$ , das sich aus den  $\sigma$ -Bindungen, die das Molekülskelett aufbauen, ergibt, und eines  $\mu_{\pi,\sigma\text{-mob}}$ -Momentes, das der statistischen Verteilung der delokalisierten Elektronen entspricht. Das Moment  $\mu_\sigma$  kann auf Grund des Schemas VI unter der Voraussetzung äquivalenter  $\sigma$  (C—S)-Bindungen berechnet werden. Das Moment  $\mu_\sigma$  ist dann gegeben durch

$$\mu_\sigma = 3\mu_1 + 2\mu_3 + 2\mu_2 \cos 60^\circ.$$

Für die einzelnen Bindungsmomente wurden die Werte  $\mu_1 = \mu_{\text{C-S}} = 0.9$ ;  $\mu_2 = \mu_{\text{C-CH}_3} = 0.37$ ;  $\mu_3 = \mu_{\text{C-H}} = 0.40$ <sup>9)</sup> gewählt. Bezüglich Wert und Richtung des Moments der C—H-Bindung folgten wir der üblichen Konvention<sup>10)</sup>. Man berechnet dann einen Wert von  $\mu_\sigma = 3.87$  D.

Die Dichte der beweglichen Elektronen wurde von G. GIACOMETTI und G. RIGATTI<sup>11)</sup> mittels der Methode der Molekülorbitale durch eine übliche LCAO-Näherung berechnet. Diese Berechnung zeigte, daß an den drei Schwefelatomen Elektronenmangel, besonders stark am S<sub>8</sub>-Atom, auftritt und ein Elektronenüberschuß an den Kohlenstoffatomen des Kerns (Ladungen in Elektroneneinheiten: an S<sub>8</sub> + 0.64; an S<sub>1</sub> und S<sub>7</sub> + 0.04; an C<sub>2</sub> und C<sub>6</sub> - 0.10; an C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub> - 0.20; an C<sub>4</sub> - 0.12). Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß das aus dieser Ladungsverschiebung abgeleitete Dipolmoment dem oben berechneten Moment  $\mu_0$  entgegengerichtet ist. Schätzt man mittels der von BEZZI und Mitarbb.<sup>5b)</sup> veröffentlichten Atomabstände den Abstand zwischen den

<sup>9)</sup> C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, S. 244; McGraw-Hill Book Co. New York 1955.

<sup>10)</sup> Vgl. C. P. SMYTH, l. c.<sup>9)</sup>, S. 240 ff.; s. auch J. W. SMITH, Electric Dipole Moments, S. 92, 121 ff.; Butterworths Sci. Pubs. London 1955.

<sup>11)</sup> J. chem. Physics 30, 1633 [1959].

Ladungsschwerpunkten zu 2.085 Å, so errechnet sich  $\mu_{\pi,\sigma-\text{mob}}$  zu 7.21 D. Aus der Differenz  $\mu_{\pi,\sigma}-\mu_{\sigma}$  erhält man somit  $\mu = 3.34$  D. Obwohl es sich nur um eine Annäherung handelt, vor allem in der Berechnung von  $\mu_{\pi,\sigma}$ , ist die Tatsache bemerkenswert, daß das experimentell ermittelte Dipolmoment nahe dem theoretisch berechneten liegt.

Für die Verbindungen IV und V ist eine analoge Berechnung, wie sie für die Verbindung III entwickelt wurde, nicht möglich, da die notwendigen strukturellen Daten unbekannt sind. Deshalb muß man sich auf qualitative Betrachtungen beschränken. Es ist hervorzuheben, daß die Verbindung IV ein größeres Dipolmoment (4.00 D) als die Verbindung III besitzt, während die Verbindung V ein kleineres (3.30 D) als die anderen beiden hat.

Wenn man das Dipolmoment der C=O-Bindung zu 2.3 D<sup>10)</sup> annimmt, errechnet man, bei Annahme einer planaren Ketostruktur für IV (und auf Grund eines analogen Schemas auch für V) ein Dipolmoment von 5.27 D, ein Wert, der höher als der experimentelle ist. In Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften dieser Verbindung (z. B. die, wenngleich nur langsam erfolgende, Bildung eines 2.4-Dinitrophenylhydrazons) steht es nicht in formalem Widerspruch mit den Ergebnissen von HERTZ und Mitarbb.<sup>6)</sup>, wenn man auch für das Molekül IV eine „bicyclische Mesomerie“ annimmt; es handelt sich also um eine interessante planare Konfiguration, zu welcher die Carbonylgrenzstruktur einen beträchtlichen Beitrag leistet. Dies entspricht dem Befund, daß das Dipolmoment von IV größer als das von III ist, ohne jedoch den für eine reine Ketostruktur errechneten zu hohen Wert zu erreichen. Mit dieser Betrachtung stimmt auch die Tatsache überein, daß das Dipolmoment bei 50° mit dem bei 20° gemessenen identisch ist.

Für die Verbindung V, die sehr wahrscheinlich ebenfalls eine analoge Struktur wie die schon angeführte (jedoch mit einem noch stärkeren Beitrag der Ketonformel) besitzt, kann man das vergleichsweise niedrige Moment nicht berechnen. Die große Leichtigkeit, mit der das entsprechende 2.4-Dinitrophenylhydrazon entsteht, führt für dieses Molekül zu der Hypothese, daß die CO—CH<sub>3</sub>-Gruppe aus der Ebene des fünfatomigen Diseleno-Ringes um einen beträchtlichen Winkel herausgedreht ist. In der Tat käme einer solchen Konfiguration ein kleineres Dipolmoment zu, trotz des starken dipolaren Beitrages der C=O-Bindung.

Diese Deutung der Struktur bei den Verbindungen IV und V erfordert natürlich eine Überprüfung durch weitere Experimente. Die Hypothese, daß in der Verbindungsreihe III, IV, V ein gradueller Übergang von der rein „aromatischen“ Struktur III zu der ausgesprochen ketonischen Verbindung V über die eine Mittelstellung einnehmende Struktur IV vorliegt, steht auf jeden Fall in Übereinstimmung mit der Erhöhung der Bereitschaft zur Bildung der entsprechenden 2.4-Dinitrophenylhydrazone. So reagiert die Verbindung III nicht mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin, während IV ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon liefert, wenn auch mit einiger Schwierigkeit, d. h. durch einstündiges Kochen<sup>6)</sup> mit dem Reagenz in Methanol. Die Verbindung V bildet mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam das entsprechende Hydrazon.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE durchgeführt.

# BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Dipolmomente wurden mittels der bekannten Gleichung

$$\mu = 1.281 \cdot 10^{-20} \sqrt{P_{\mu,2} \cdot T} \text{ el.-stat. Einh.} \times \text{cm}$$

berechnet, die Orientierungspolarisation der Lösung  $P_{\mu,2}$  durch Messung der Dielektrizitätskonstanten und der Brechungsindices der benzolischen Lösungen mittels der GUGGENHEIMSCHE<sup>12)</sup> Extrapolationsmethode. Von den von diesem Autor vorgeschlagenen verschiedenen Gleichungen ist, bei gegebener Linearität der physikalischen Parameter mit der Konzentration, folgende passend:

$$P_{\mu,2} = \frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{M_2}{d_1} (\alpha - 2 n_1 \gamma),$$

wobei  $\epsilon_1$  = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $d_1$  = Dichte des Lösungsmittels,  $n_1$  = Brechungsindex des Lösungsmittels,  $M_2$  = Mol.-Gew. des Gelösten,  $\alpha = d\epsilon_{1,2}/dw_2$  und  $\gamma = dn_{1,2}/dw_2$ ,  $\epsilon_{1,2}$  und  $n_{1,2}$  die Dielektrizitätskonstante bzw. der Brechungsindex der Lösung,  $w_2$  die Gewichtsfraktion des Gelösten bedeutet.

Für die physikalischen Konstanten des reinen Lösungsmittels sind für die Meß-Temperaturen die Werte

	20°	50°
$\epsilon_1$	2.282 <sup>13)</sup>	2.223 <sup>13)</sup>
$d_1$	0.8790 <sup>14)</sup>	0.8466 <sup>14)</sup>
$n_1$	1.5011 <sup>15)</sup>	1.4811 <sup>16)</sup>

gewählt worden.

Da die Molrefraktion als von der Temperatur unabhängig angenommen wird, diente zur Berechnung von  $P_{\mu,2}$  bei 50° derselbe  $\gamma$ -Wert, der aus den Messungen der Brechungsindices bei 20° abgeleitet wurde.

Die Dielektrizitätskonstanten der benzolischen Lösungen wurden mit einem Dipolmeter des Typs DM-OI der Wiss.-Techn. Werkstätten Weilheim, Oberbayern, mit einer von uns selbst konstruierten versilberten gläsernen Zelle der elektrischen Kapazität  $35 \mu\text{F}$  gemessen. Die Zelle wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen mit Benzollösungen von Nitrobenzol und Brombenzol geeicht. Die Änderung der Kapazität i. Vak. zwischen 20 und 50° liegt unterhalb von 0.2%.

*Meribicyclo-epidithio-(2.4)-heptadien-thion-(6)* (III) wurde nach ARNDT und MARTIUS<sup>2)</sup> dargestellt und wiederholt aus Toluol umkristallisiert. Rotorange Lamellen, Schmp. 182° (unkorr.) (Lit.<sup>2)</sup>: 183–184°).

*Epidithio-(2.4)-heptadienon-(6)* (IV) wurde nach ARNDT und MARTIUS<sup>2)</sup> erhalten und wiederholt aus Petroläther (90–100°) umkristallisiert. Goldgelbe Nadeln, Schmp. 102.5° (Lit.<sup>2)</sup>: 104°).

*Epidiseleno-(2.4)-heptadienon-(6)* (V): Dargestellt nach TRAVERSO<sup>8)</sup>, gereinigt durch doppelte Destillation i. Vak. ( $\sim 0.3$  Torr) und zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (60–80°). Glänzend gelbe Nadelchen, Schmp. 86.1–86.8° (Lit.<sup>8)</sup>: 83°).

<sup>12)</sup> E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc., **45**, 714 [1949]; **47**, 573 [1951].

<sup>13)</sup> L. HARTSHORN und OLIVER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **123**, 664 [1929].

<sup>14)</sup> J. TIMMERMANS, Physico-chemical constants of pure organic compounds, S. 141; Elsevier Pub. Co. New York 1950.

<sup>15)</sup> A. F. FORZIATI, A. R. GLASGOW JR., C. B. WILLINGHAM und F. D. ROSSINI, J. Res. nat. Bur. Standards **36**, 129 [1946].

<sup>16)</sup> N. A. PUSCHIN und P. C. MATAVULJ, Z. physik. Chem., Abt. A **162**, 415 [1932].

*Epidiseleno-(2.4)-heptadienon-(6)-2.4-dinitrophenylhydrazon*: 0.2 g *Epidiseleno-(2.4)-heptadienon-(6)* wurden mit einer Lösung von 1 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ccm Methanol und 5 ccm 36-proz. Salzsäure kurze Zeit gelinde erwärmt, bis alles gelöst war; dann ließ man 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Der gebildete, metallisch-blaue, krist. Niederschlag des 2.4-Dinitrophenylhydrazons wurde abfiltriert. Aus der Mutterlauge fielen im Laufe der folgenden Tage weitere Anteile aus. Das Rohprodukt schmolz bei 275°. Nach Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser erhöhte sich der Schmp. auf 280°. Ausb. 0.2 g.



Die experimentellen Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengefaßt.

Tab. 1. Meribicyclo-epidithio-(2.4)-heptadien-thion-(6) (III)

$w_2 \cdot 10^3$	$\epsilon_{1,2} - \epsilon_1$	$n_{1,2}$	
$T = 293.16^\circ \text{K}$			
2.0749	0.0170	1.50149	
3.2198	0.0266	1.50179	$\alpha = 8.150 \pm 0.012$
4.4976	0.0368	1.50214	$\gamma = 0.2613 \pm 0.0018$
5.8551	0.0478	1.50253	
6.8280	0.0558	1.50276	$P_{\mu,2} = 258.17 \pm 0.46 \text{ ccm}$
7.8933	0.0638	1.50303	$\mu = 3.52 \pm 0.01 \text{ D}$
9.0088	0.0735	1.50325	
9.4387	0.0768	1.50340	
10.928	0.0892	1.50389	
$T = 323.16^\circ \text{K}$			
4.5475	0.0331		$\alpha = 7.102 \pm 0.030$
6.6223	0.0470		
8.7416	0.0620		$P_{\mu,2} = 236.77 \pm 1.12 \text{ ccm}$
10.588	0.0749		$\mu = 3.54 \pm 0.01 \text{ D}$

Tab. 2. Epidithio-(2.4)-heptadienon-(6) (IV)

$w_2 \cdot 10^3$	$\epsilon_{1,2} - \epsilon_1$	$n_{1,2}$	
$T = 293.16^\circ \text{K}$			
1.9463	0.0215	1.50131	
2.9471	0.0319	1.50148	$\alpha = 10.864 \pm 0.027$
3.9695	0.0434	1.50167	$\gamma = 0.1680 \pm 0.0027$
4.9079	0.0536	1.50175	
5.8642	0.0636	1.50190	$P_{\mu,2} = 332.18 \pm 0.55 \text{ ccm}$
6.8187	0.0740	1.50215	$\mu = 4.00 \pm 0.01 \text{ D}$
8.7293	0.0951	1.50253	
9.6938	0.1050	1.50258	
$T = 323.16^\circ \text{K}$			
2.1516	0.0199		
3.9493	0.0373		$\alpha = 9.330 \pm 0.011$
7.9537	0.0741		
9.8186	0.0917		$P_{\mu,2} = 302.31 \pm 0.46 \text{ ccm}$
11.916	0.1107		$\mu = 4.00 \pm 0.01 \text{ D}$
13.781	0.1288		
15.613	0.1458		

Tab. 3. Epidiseleno-(2.4)-heptadienon-(6) (V)

$w_2 \cdot 10^3$	$\epsilon_{1,2} - \epsilon_1$	$n_{1,2}$	
$T = 293.16^\circ \text{K}$			$\alpha = 5.041 \pm 0.020$
2.8683	0.0147	1.50174	$\gamma = 0.1527 \pm 0.0022$
5.6294	0.0281	1.50212	$P_{\mu,2} = 226.96 \pm 1.06 \text{ ccm}$
10.155	0.0513	1.50286	$\mu = 3.30 \pm 0.01 \text{ D}$

HANS DAHN, LOTTE LOEWE und GERHARD ROTZLER

Die Aciditätsfunktion  $J_0$  von Perchlorsäure in Dioxan/Wasser

Aus der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel

(Eingegangen am 16. April 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet*

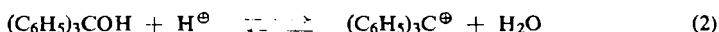
Die Aciditätsfunktion  $J_0$  ( $= C_0, H_R$ ) von 0.01 bis 4 *m* Perchlorsäure in Dioxan/Wasser (40:60 und 60:40 v/v) wurde mit Hilfe der Ionisierung der Indikatoren 4.4'.4''-Tri-, 4.4'-Di- und 4-Mono-methoxy-triphenylcarbinol gemessen.

Um die Acidität einer kräftig sauren ( $> 0.1 \text{ m}$ ) Lösung zahlenmäßig zu erfassen, bedient man sich, an Stelle der praktisch nicht bestimmbar Wasserstoffionenaktivität  $a_{H^+}$ , des HAMMETTschen Säurewertes  $H_0$  <sup>1,2)</sup>:

$$H_0 \equiv -\log a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = pK_{BH^+} + \log \frac{c_B}{c_{BH^+}} \quad (1)$$

$c_B$  und  $c_{BH^+}$  sind die Konzentrationen an ungeladener Base und korrespondierender Säure,  $f_B$  und  $f_{BH^+}$  die Aktivitätskoeffizienten,  $K_{BH^+}$  die Dissoziationskonstante von  $BH^+$ .  $H_0$  wird, entsprechend dem zweiten Teil von Gleichung (1), empirisch an der Protonierung von ungeladenen Indikatorbasen vom Typus des Nitranilins ermittelt und ist heute für die meisten starken Säuren in Wasser sowie in verschiedenen anderen Lösungsmittelsystemen bekannt <sup>2)</sup>. Die Protonierungsgleichgewichte ungeladener Basen von anderen Strukturtypen, z. B. von Ketonen oder aromatischen Nitroverbindungen <sup>2)</sup>, folgen ebenfalls der Funktion  $H_0$  und bestätigen damit deren weitreichende Gültigkeit.

Ganz abweichend verhalten sich jedoch ungeladene Indikatorbasen vom Typus des Triphenylcarbinols („sekundäre Basen“ <sup>3)</sup>); bei diesen ist die Protonierung mit einer Wassererspaltung verbunden, so daß sich ein Carboniumion im Gleichgewicht ausbildet:



<sup>1)</sup> L. P. HAMMETT und A. J. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2721 [1932].

<sup>2)</sup> Zusammenfassung: M. A. PAUL und F. A. LONG, Chem. Reviews **57**, 1 [1957].

<sup>3)</sup> V. GOLD und B. W. V. HAWES, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2102.

<sup>4)</sup> Andere Bezeichnungen:  $C_0$  <sup>7)</sup>,  $H_R$  <sup>6,8)</sup>.

<sup>5)</sup> F. H. WESTHEIMER und M. S. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1871 [1946].

<sup>6)</sup> A. M. LOWEN, M. A. MURRAY und G. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3318, 3322; G. WILLIAMS und M. A. BEVAN, Chem. and Ind. **1955**, 171.