

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

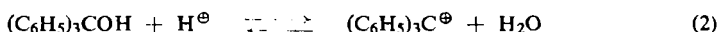
Die Aciditätsfunktion J_0 ($= C_0, H_R$) von 0.01 bis 4 *m* Perchlorsäure in Dioxan/Wasser (40:60 und 60:40 v/v) wurde mit Hilfe der Ionisierung der Indikatoren 4.4'.4''-Tri-, 4.4'-Di- und 4-Mono-methoxy-triphenylcarbinol gemessen.

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 ^{1,2)}:

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

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 ²⁾. Die Protonierungsgleichgewichte ungeladener Basen von anderen Strukturtypen, z. B. von Ketonen oder aromatischen Nitroverbindungen ²⁾, 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“ ³⁾); bei diesen ist die Protonierung mit einer Wassererspaltung verbunden, so daß sich ein Carboniumion im Gleichgewicht ausbildet:



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

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

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

⁴⁾ Andere Bezeichnungen: C_0 ⁷⁾, H_R ^{6,8)}.

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

⁶⁾ 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.

Auf dem Verhalten von Di- und Triarylcarbinol-Indikatoren ließ sich eine neue Aciditätsfunktion J_0 aufbauen³⁻⁶⁾:

$$J_0 \equiv -\log \frac{a_{H^+} \cdot f_{ROH}}{a_{H_2O} \cdot f_{R^+}} = p_{KR^+} + \log \frac{c_{ROH}}{c_{R^+}} \quad (3)$$

K_{R^+} ist die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (2), c_{ROH} und c_{R^+} sind die Konzentrationen an Carbinol und Carboniumion, f_{ROH} und f_{R^+} die Aktivitätskoeffizienten und a_{H_2O} die Wasseraktivität. Mit wachsender Säurekonzentration wird J_0 (ebenso wie H_0) immer stärker negativ; die Definition der Vorzeichen wurde in Anlehnung an den pH -Begriff gewählt. J_0 wurde bisher nur für wäßrige Lösungen von Schwefelsäure^{6,7)}, Perchlorsäure⁸⁾ und Salpetersäure⁸⁾ gemessen. Für manche Reaktionen, auf die J_0 angewendet werden sollte, kommen indessen aus Löslichkeitsgründen wäßrige Säuren nicht in Betracht. Daher haben wir J_0 von Perchlorsäure in zwei Dioxan/Wasser-Mischungen, nämlich 60:40 v/v und 40:60 v/v, gemessen.

Die Bestimmung von J_0 geschah entsprechend dem zweiten Teil von Gleichung (3); wir benutzten die schon früher von N. C. DENO und Mitarbb.^{9,7)} verwendeten Indikatoren 4,4'-Trimethoxy-triphenylcarbinol, 4,4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol und 4-Methoxy-triphenylcarbinol in sehr verdünnter (ca. $10^{-4} m$) Lösung; mit diesen ließ sich das Gebiet zwischen 0.01 und 4 m Säure mit ausreichender Genauigkeit erfassen. Als Dissoziationskonstanten p_{KR^+} der Indikatoren verwendeten wir die in wäßriger Lösung bestimmten Werte¹⁰⁾; auf diese Weise werden die J_0 -Werte für Dioxan/Wasser auf Wasser als Standardzustand bezogen, ebenso wie dies für H_0 -Messungen in Mischlösungsmitteln üblich ist. Das Verhältnis c_{ROH}/c_{R^+} läßt sich spektrophotometrisch bestimmen. Die so ermittelten Werte von J_0 sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Von besonderer Bedeutung ist, daß bei denjenigen Säurekonzentrationen, bei denen zwei Indikatoren anwendbar sind, die beiden unabhängigen J_0 -Werte jeweils sehr gut übereinstimmen: dies zeigt, daß die Aciditätsfunktion J_0 in Dioxan/Wasser wirklich existiert. Dementsprechend lassen sich die mit den drei Indikatoren erhaltenen J_0 -Werte als Funktion von $[H^+]$ zu einem glatten Kurvenzug zusammenfassen.

In der Abbildung sind die Werte von $(-J_0)$ als Funktion der Säuremolarität in Wasser⁸⁾ und in unseren beiden Dioxan/Wasser-Mischungen dargestellt. Zum Vergleich sind ferner $(-H_0)$ in Wasser²⁾ und in Dioxan/Wasser (60:40 v/v)¹¹⁾ sowie $\log [H^+]$ eingezeichnet. Bei niedrigen Säurekonzentrationen ($< ca. 1 m$) liegen die $(-J_0)$ -Werte in Wasser höher als in Dioxan/Wasser, d. h. Ersatz von Dioxan durch Wasser setzt die dehydratisierende Wirkung der Säure herauf. Mit wachsender Säurekonzentration wachsen jedoch die $(-J_0)$ -Werte um so rascher, je höher der Dioxan-gehalt ist, und oberhalb von ca. 4 m hat die 60-proz. Dioxanlösung die stärkere Dehydratisierungswirkung. Gleichartige Abhängigkeit von der Perchlorsäuremolarität wurde früher für $(-H_0)$ in Dioxan/Wasser-Gemischen beobachtet¹¹⁾. — In jedem der drei betrachteten Lösungsmittel wächst bei steigender Säuremolarität $-J_0$ rascher

⁷⁾ N. C. DENO, J. J. JARUZELSKI und A. SCHRIESHEIM, J. Amer. chem. Soc. 77, 3044, 3051 [1955].

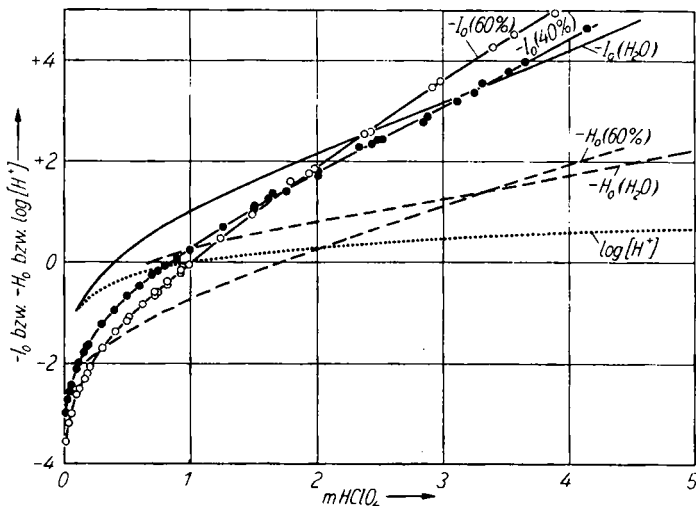
⁸⁾ N. C. DENO, H. E. BERKHEIMER, W. L. EVANS und H. J. PETERSON, J. Amer. chem. Soc. 81, 2344 [1959].

⁹⁾ N. C. DENO, J. J. JARUZELSKI und A. SCHRIESHEIM, J. org. Chemistry 19, 155 [1954].

¹⁰⁾ Wir benutzten den Mittelwert aus den von DENO und Mitarbb.⁸⁾ mit drei verschiedenen Säuren gemessenen p_{KR^+} -Werten.

¹¹⁾ C. A. BUNTON, J. B. LEY, A. J. RHIND-TUTT und C. A. VERNON, J. chem. Soc. [London] 1957, 2327.

als $-H_0$: im annähernd linearen Teil der Kurven (vgl. Abbildung) zwischen 2 und 4 m beträgt $\Delta J_0/\Delta [H^+]$ 1.0 (Wasser) bzw. 1.3 (Dioxan/Wasser 40:60) bzw. 1.7 (Dioxan/Wasser 60:40); die entsprechenden Werte für $\Delta H_0/\Delta [H^+]$ lauten 0.5 bzw. 0.7 bzw. 0.9. Die dehydratisierende Wirkung von Säuren auf Triarylcarbinole steigt



Die Aciditätsfunktionen $-J_0$ —, $-H_0$ --- und $\log [H^+]$ von Perchlorsäure in Dioxan/Wasser (60:40 v/v) („60%“), Dioxan/Wasser (40:60 v/v) („40%“) und Wasser

also rascher an als die protonierende Wirkung. Dies könnte damit zusammenhängen, daß mit steigender Säurekonzentration die Wasseraktivität abnimmt, wodurch die Dissoziation der (protonierten) Triarylcarbinole, entsprechend dem ersten Teil von Gleichung (3), zusätzlich gefördert wird.

Die Bedeutung der Aciditätsfunktionen für die Chemie liegt darin, daß man sie zur Deutung der detaillierten Mechanismen von säurekatalysierten Reaktionen heranziehen kann. Am bekanntesten ist die HAMMETT-ZUCKERSCHE Hypothese^{12,13)}, nach der bei säurekatalysierten Reaktionen die Geschwindigkeit normalerweise proportional h_0 (= $\text{antilog}(-H_0)$) ansteigt; Ausnahmen machen Reaktionen wie z. B. Ester- und Amidhydrolysen, bei denen Wasser als substituierendes Agens in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eingeht; bei diesen ist die Geschwindigkeit proportional der Säurekonzentration $[H^+]$ ¹⁴⁾. Diese Hypothese wurde an zahlreichen Beispielen bestätigt¹³⁾.

Andererseits sollten Reaktionen, bei denen im vorgelagerten Gleichgewicht nach Protonierung Wasser abgespalten wird, der Säurefunktion J_0 folgen, d. h., die Geschwindigkeit sollte proportional $\text{antilog}(-J_0)$ ansteigen¹⁵⁾. Hierfür sind bisher nur wenige Beispiele

¹²⁾ L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1940, S. 273.

¹³⁾ F. A. LONG und M. A. PAUL, Chem. Reviews 57, 935 [1957].

¹⁴⁾ Wenn H_2O im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht substituierend wirkt, sondern lediglich als Base ein Proton aus dem Substrat ablöst, wie z. B. bei der Enolisierung von Aceton, so folgt die Reaktion H_0 : G. ARCHER und R. P. BELL, J. chem. Soc. [London] 1959, 3228.

¹⁵⁾ Dagegen ist zu erwarten, daß Reaktionen, in denen die Dehydratisierung eines protonierten Substrates geschwindigkeitsbestimmend ist, H_0 und nicht J_0 folgen. Dies wird durch eine Reihe von Beispielen bestätigt¹³⁾.

bekannt geworden; das älteste^{5,6)} betrifft die Nitrierung von Nitrobenzol in 80- bis 95-proz. Schwefelsäure, wo sich das Nitroniumion NO_2^+ in Gleichgewichtskonzentration ausbildet¹⁶⁾. Ferner folgen die Decarbonylierung von Triphenylessigsäure in 93- bis 96-proz. Schwefelsäure¹⁷⁾ und die Dehydratisierung von β -Phenyl- β -hydroxy-propionsäure in 5 bis 10 *m* Schwefelsäure J_0 ¹⁸⁾.

Wir konnten den Unterschied zwischen H_0 und J_0 zur Unterscheidung von Nitrosierungsmitteln heranziehen: das Gleichgewicht $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_2^+$ sollte H_0 folgen; falls sich daran die Dehydratisierung zum Nitrosoniumion NO^+ anschließt ($\text{H}_2\text{NO}_2^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}^+$) sollte das Gesamtgleichgewicht durch J_0 bestimmt werden; dies wurde in der Tat in 6 bis 9 *m* Perchlorsäure gefunden⁸⁾, d. h. unter Bedingungen, unter denen HNO_2 nach unabhängigen Befunden in beträchtlichem Ausmaß zu NO^+ ionisiert ist¹⁹⁾. Auch die *Geschwindigkeit* von HNO_2 -Reaktionen, die sich in diesem Aciditätsgebiet abspielen, sollte J_0 folgen; dies traf für die Oxydation der Ameisensäure in 20- bis 32-proz. Schwefelsäure zu^{7,20)}, in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß hier NO^+ reagiert. Andererseits fanden wir²¹⁾, daß in verdünnter Säure (0.5 bis 2 *m* Perchlorsäure in Dioxan/Wasser) die Oxydation der Ascorbinsäure mittels salpetriger Säure nicht J_0 , sondern H_0 folgt; demgemäß ist in dieser verdünnteren Perchlorsäure H_2NO_2^+ und nicht NO^+ als oxydierende Partikel anzunehmen. Auch die Diazotierung von Anilin in 1 bis 4 *m* Perchlorsäure scheint H_0 zu folgen²¹⁾, in Übereinstimmung mit kinetischen Argumenten²²⁾, die in diesem Aciditätsbereich zu Gunsten von H_2NO_2^+ als Reagenz sprechen.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Indikatoren: 4-Methoxy-triphenylcarbinol^{23,24)} wurde aus Phenylmagnesiumbromid und 4-Methoxy-benzophenon oder Anissäure-äthylester gewonnen und aus Äther/Petroläther umkristallisiert; Schmp. 59–61°. – 4,4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol²⁵⁾ wurde aus 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und Benzoesäure-äthylester hergestellt. Das ölige Produkt wurde an Silicagel chromatographiert, und die mit Benzol und Benzol/Äther (95:5) eluierten Fraktionen, die identische IR-Spektren besaßen, wurden vereinigt. Das Material kristallisierte nicht; daher wurde das ölige Produkt (nach IR-spektrometrischer Kontrolle auf Abwesenheit von Ester- und Keto-carbonylgruppen) zur Messung verwendet. – 4,4',4''-Trimethoxy-triphenylcarbinol²⁶⁾ wurde aus 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und Anissäure-äthylester bereitet⁷⁾, über das Pikrat gereinigt²⁶⁾ und mehrfach aus Äthanol/Wasser umkristallisiert; Schmp. 82°.

¹⁶⁾ Vgl. C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. BELL and Sons Ltd., London 1953, S. 269.

¹⁷⁾ N. C. DENO und R. W. TAFT, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 244 [1954], nach Messungen von H. R. DITTMAR, *J. phys. Chem.* **33**, 533 [1929]; vgl. jedoch G. A. ROPP, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 842 [1960].

¹⁸⁾ D. S. NOYCE, zitiert nach l. c.¹³⁾.

¹⁹⁾ K. SINGER und P. A. VAMPLEW, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 3971; T. A. TURNEY und G. A. WRIGHT, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 2415.

²⁰⁾ J. V. L. LONGSTAFF und K. SINGER, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 2604.

²¹⁾ H. DAHN und LOTTE LOEWE, *Helv. chim. Acta* **43**, 294 [1960].

²²⁾ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. H. RIDD, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 88.

²³⁾ A. BAEYER und V. VILLIGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **35**, 3013 [1902].

²⁴⁾ H. KAUFFMANN und P. PANNWITZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **45**, 766 [1912].

²⁵⁾ A. BAEYER und H. VILLIGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 2774 [1903].

²⁶⁾ A. BAEYER und H. VILLIGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **35**, 1189 [1902].

Die *Infrarotspektren* der Triphenylcarbinole wurden in ca. 0.3 *m* Lösung in Methylenchlorid ($d = 0.2$ mm) auf einem Perkin-Elmer Infracord aufgenommen; Bandenlage ± 0.02 μ . In Tabelle 1 werden nur die mittelstarken bis starken Banden angegeben. — Die Intensität der Banden bei 3.38, 3.48, 6.30, 6.84 und 12.01 μ wächst mit der Zahl der 4-Methoxygruppen, diejenige bei 12.58–12.77 μ nimmt ab.

Tab. 1. IR-Hauptbanden (in μ) von Triphenylcarbinol²⁷⁾ (A), 4-Methoxy-triphenylcarbinol (B), 4,4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol (C) und 4,4',4''-Trimethoxy-triphenylcarbinol (D) in 0.3 *m* CH₂Cl₂

A	2.76	3.30	—	—	6.24	—	6.71	—	6.91	7.53	—
B	2.76	3.30	3.38	3.48	6.21	6.30	6.63	6.84	6.92	7.55	7.73
C	2.76	3.30	3.38	3.48	6.23	6.33	6.65	6.86	6.93	—	7.74
D	2.76	3.30	3.38	3.48	6.22	6.32	6.65	6.86	6.93	—	7.76

A	—	8.46	8.64	—	9.69	9.88	11.24	—	—	—	
B	8.07	8.49	8.66	8.95	9.68	9.84	9.93	11.14	12.01	12.26	12.58
C	8.13	8.50	8.65	8.96	9.68	9.95	11.12	12.00	12.24	12.66	
D	8.12	8.52	8.66	8.96	9.69	9.95	11.04	12.02	12.24	12.77	

Indikatormessungen

Herstellung der Lösungen: Dioxan/Wasser (40:60 v/v) wurde aus 414.12 g Dioxan + 598.92 g Wasser hergestellt; Dioxan/Wasser (60:40 v/v): 621.18 g Dioxan + 399.28 g Wasser. — Die Indikatorlösungen in Dioxan/Wasser waren ca. 10^{-3} *m* (eingewogen). — Die Perchlorsäurelösungen wurden aus konz. wäbr. Perchlorsäure (ca. 70-proz.; titriert) hergestellt, deren Wassergehalt durch Zugabe der berechneten Menge Dioxan kompensiert wurde; anschließend wurde mit Dioxan/Wasser verdünnt und zur Kontrolle titriert.

Messungen: In 10-ccm-Meßkölbchen wurden 0.5 bis 9.0 ccm Säure von passender Konzentration mit Dioxan/Wasser auf 9.0 ccm verdünnt. Unmittelbar vor der Messung²⁸⁾ wurde 1.0 ccm Indikatorlösung zupipettiert und die Extinktion am Absorptionsmaximum in 1- oder 10-mm-Küvetten in einem Spektrophotometer Beckman DU gemessen. Lösungen mit > 95% Ionisierung des Indikators wurden wegen zu großer Unsicherheit der Messungen ausgeschlossen. Zur Bestimmung der Absorptionsmaxima der Carboniumionen in Dioxan/Wasser (Tab. 2) dienten Lösungen, in denen 100% Ionisierung vorlag, was daraus hervorging, daß die Extinktion als Funktion der Säurekonzentration einen Maximalwert erreicht hatte. Ohne Säurezusatz zeigten die Indikatorlösungen bei der Meßwellenlänge keine meßbare Absorption.

Tab. 2. Absorptionsmaxima der Carboniumionen R⁺

R ⁺ aus Carbinol	Dioxan/Wasser (40:60)		Dioxan/Wasser (60:40)	
	λ_{\max} (m μ)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (m μ)	ϵ_{\max}
B	474	59 600	474	59 800
C	499	63 200	500	63 000
D	486	88 500	486	87 500

²⁷⁾ Vgl. A. G. SHARPE in DMS-Kartei Nr. 1259.

²⁸⁾ Bei hohen Säurekonzentrationen entfärben sich die Indikatorlösungen beim Stehenlassen; BAEYER und VILLIGER²⁵⁾ fanden, daß die Methoxygruppen durch Eisessig + H₂SO₄ hydrolysiert werden.

Tab. 3. J_0 in Dioxan/Wasser (40:60 v/v)

$m \text{ HClO}_4$	% R^\oplus	$\log (\% \text{ ROH} / \% \text{ R}^\oplus)$	J_0
<i>Trimethoxy-triphenylcarbinol</i> ($p_{K_{R^\oplus}} = 0.81$)			
0.01	0.34	2.47	3.28
0.02	0.63	2.20	3.01
0.04	1.34	1.87	2.68
0.05	1.75	1.75	2.57
0.06	2.28	1.63	2.44
0.10	4.67	1.31	2.12
0.12	6.06	1.19	2.00
0.16	9.32	0.99	1.80
0.18	11.6	0.88	1.69
0.20	12.7	0.84	1.65
0.30	27.2	0.43	1.24
0.40	43.0	0.12	0.93
0.50	57.3	0.87—1.00	0.68
0.50	59.4	0.84—1.00	0.65
0.60	69.1	0.65—1.00	0.46
0.70	78.1	0.45—1.00	0.26
0.75	81.0	0.37—1.00	0.18
0.80	83.9	0.28—1.00	0.09
0.90	87.5	0.15—1.00	-0.04
1.00	91.7	0.96—2.00	-0.23
<i>Dimethoxy-triphenylcarbinol</i> ($p_{K_{R^\oplus}} = -1.16$)			
0.20	0.17	2.77	1.61
0.30	0.40	2.40	1.24
0.40	0.74	2.13	0.97
0.50	1.35	1.86	0.70
0.50	1.51	1.81	0.65
0.60	2.21	1.65	0.49
0.70	3.45	1.45	0.29
0.75	4.50	1.33	0.17
0.80	5.08	1.27	0.11
0.90	7.77	1.07	-0.09
1.00	10.6	0.93	-0.23
1.26	25.1	0.47	-0.69
1.51	43.0	0.12	-1.04
1.76	62.0	0.79—1.00	-1.37
2.01	77.8	0.46—1.00	-1.70
<i>Monomethoxy-triphenylcarbinol</i> ($p_{K_{R^\oplus}} = -3.46$)			
1.51	0.47	2.33	-1.13
1.62	0.62	2.21	-1.25
1.65	0.76	2.11	-1.35
2.01	2.08	1.67	-1.79
2.03	2.00	1.69	-1.77
2.33	6.18	1.18	-2.28
2.44	6.84	1.13	-2.33
2.48	8.20	1.08	-2.41
2.52	8.52	1.03	-2.43
2.84	17.0	0.69	-2.77
2.88	20.8	0.58	-2.88
3.11	35.1	0.27	-3.19
3.25	44.2	0.10	-3.36
3.31	55.7	0.90—1.00	-3.56
3.52	67.3	0.69—1.00	-3.77
3.65	76.8	0.48—1.00	-3.98
4.14	93.8	0.82—2.00	-4.64

Tab. 4. J_0 in Dioxan/Wasser (60:40 v/v)

$m \text{ HClO}_4$	% R^\oplus	$\log (\% \text{ROH} / \% \text{R}^\oplus)$	J_0
<i>Trimethoxy-triphenylcarbinol</i> ($p_{K_{R^\oplus}} = 0.81$)			
0.021	0.18	2.74	3.56
0.041	0.41	2.39	3.20
0.050	0.58	2.23	3.04
0.062	0.65	2.19	3.00
0.100	1.43	1.83	2.64
0.104	1.46	1.83	2.64
0.124	1.91	1.71	2.52
0.166	3.10	1.51	2.32
0.186	3.82	1.40	2.21
0.21	5.08	1.27	2.08
0.31	11.4	0.89	1.70
0.41	21.7	0.56	1.37
0.52	34.3	0.28	1.09
0.62	48.9	0.02	0.83
0.72	61.7	0.79—1.00	0.60
0.82	73.0	0.57—1.00	0.38
0.93	81.4	0.36—1.00	0.17
<i>Dimethoxy-triphenylcarbinol</i> ($p_{K_{R^\oplus}} = -1.16$)			
0.31	0.14	2.85	1.69
0.41	0.21	2.68	1.52
0.50	0.47	2.33	1.17
0.52	0.46	2.33	1.17
0.62	0.79	2.10	0.94
0.72	1.44	1.83	0.67
0.75	1.66	1.77	0.61
0.82	2.42	1.61	0.45
0.93	3.98	1.38	0.22
0.99	5.80	1.21	0.05
1.24	16.5	0.70	-0.46
1.49	37.5	0.22	-0.94
1.98	82.1	0.34—1.00	-1.82
<i>Monomethoxy-triphenylcarbinol</i> ($p_{K_{R^\oplus}} = -3.46$)			
1.79	1.34	1.86	-1.60
1.94	1.87	1.72	-1.74
2.38	10.7	0.92	-2.54
2.43	11.4	0.89	-2.57
2.92	50.2	0.00	-3.46
2.98	57.7	0.86—1.00	-3.60
3.40	86.3	0.20—1.00	-4.26
3.57	91.8	0.95—2.00	-4.51
3.89	96.8	0.52—2.00	-4.94