

Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1902.)

In seiner grundlegenden Arbeit über die Affinitätsgrößen organischer Säuren¹ hat Ostwald gezeigt, dass der Einfluss der Constitution in der Weise dargestellt werden kann, dass durch gleichartige Substitution die Affinitätsconstanten um einen (mehr oder weniger constanten) Factor geändert werden.² Der Wert der Factoren hängt außer von der Natur der Substituenten auch in hohem Grade von ihrer Stellung zu der beeinflussten Gruppe ab.³ Zwei nebeneinander stattfindende Substitutionen beeinflussen sich gegenseitig; insbesondere beeinträchtigen sich zwei gleichartige Substitutionen in der Regel etwas.⁴ Größere Abweichungen der Factoren von den Normalwerten kommen insbesondere bei wiederholter Substitution in benachbarter Stellung, z. B. bei doppelter Orthosubstitution in aromatischen Verbindungen vor.⁵

Ein weiterer Ausbau dieser Beziehungen hat nur in geringem Maße stattgefunden. Einen Vergleich berechneter und gefundener Werte der Affinitätsconstanten einiger substituierter Benzoesäuren hat Bethmann⁶ gegeben. Eine

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 170, 241, 369 (1889).

² Ebendorf, S. 415.

³ Ebendorf, S. 175.

⁴ Ebendorf, S. 177, 192, 248, 251.

⁵ Ebendorf, S. 250, 257, 260, 269, 378.

⁶ Zeitschr. für physik. Chemie, 5, 394 (1890).

umfassendere Prüfung dieser Beziehungen an substituierten Benzoësäuren haben in der letzten Zeit Holleman und B. R. de Bruyn¹ vorgenommen. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass beträchtliche Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten bei Disubstitutionsproducten vorkommen, wenn die Stellung der drei Gruppen eine benachbarte (1:2:3 oder 1:2:6, Carboxyl in 1) ist. Bei der Stellung 1:2:3 tritt aber nicht immer eine stärkere Abweichung auf; Abweichungen treten auf, wenn sich in 2 eine Nitrogruppe, aber nicht, wenn sich in 2 Chlor, Brom oder Hydroxyl befindet.

Messungen, welche ich über die Leitfähigkeit von zweibasischen Säuren und Estersäuren angestellt habe,² boten mir im Vereine mit dem von anderen Beobachtern beigebrachten Material Veranlassung, mich ebenfalls mit diesen Beziehungen zu beschäftigen. Einerseits tritt die Frage auf, wie alkyliertes Carboxyl als Substituent wirkt. Anderseits lassen sich die Beziehungen zwischen den Affinitätsconstanten der zweibasischen Säuren und ihrer Estersäuren, mit denen ich mich bereits früher beschäftigt habe,³ verwerten, um der Frage näher zu treten, wie die Affinitätsconstanten mehrbasischer Säuren theoretisch berechnet werden können.

Bei den letzterwähnten Erörterungen müssen die den einzelnen Substituenten zukommenden Factoren benutzt werden. Eine übersichtliche Zusammenstellung derselben ist bisher nicht gegeben worden. Die im folgenden Abschnitte gegebene Tabelle sucht diesem Mangel abzuholen. Die Werte gelten für die Beeinflussung der Affinitätsconstanten der Carboxylgruppen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass für die Beeinflussung anderer Wasserstoffionen abspaltender Gruppen (SO₃H, COSH, OH u. s. w.) andere Werte gelten. Für Hydroxyl als dissociationsfähige Gruppe ist bereits von Bader⁴ gezeigt worden, dass für Substituenten andere Factoren gelten als bei Carbonsäuren.

¹ Rec. trav. chim., 20, 360 (1901).

² Monatshefte für Chemie, 23 (1902), (im Druck).

³ Monatshefte für Chemie, 16, 153 (1895); siehe auch 23 (1902).

⁴ Zeitschr. für physik. Chemie, 6, 295, 297 (1890); vergl. auch Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 3071 (1899).

Factoren für den Einfluss der Substitution auf die Affinitätsconstanten von Carbonsäuren.

Ich bezeichne den Factor, mit dem die Affinitätskonstante einer Carbonsäure zu multiplicieren ist, wenn die Gruppe M an Stelle eines an das Kohlenstoffskellet gebundenen Wasserstoffes in der Stellung α eintritt, mit $f(M, \alpha)$.

Dabei beschränke ich mich auf gesättigte Säuren der Fettreihe und aromatische Säuren, da bei ungesättigten Säuren (infolge des Auftretens von Stereoisomerie) und Pyridinderivaten die Verhältnisse erheblich verwickelter zu sein scheinen. Auch kommt in Betracht, dass die Doppelbindung wie ein negativer Substituent wirkt.¹ Es liegt also bei substituierten ungesättigten Säuren ein Fall vor, der vermutlich der doppelten Substitution an die Seite zu stellen ist.

Eine Berechnung, welche von der nackten Kohlenstoffkette ausgeht und sowohl den Einfluss der Wasserstoffatome, als auch den der anderen Gruppen, welche die Valenzen der Kohlenstoffkette sättigen, in Betracht zieht, scheint mir derzeit nicht durchführbar zu sein.

Die folgende Tabelle enthält die Factoren, mit denen die Affinitätskonstante einer Monocarbonsäure zu multiplicieren ist, wenn das in der ersten Verticalreihe angegebene Radical in der am Kopf der Tabelle angegebenen Stellung eintritt. Auf Vollständigkeit macht sie keinen Anspruch (auch nicht hinsichtlich der zugrunde gelegten Beobachtungen).

Aus den Zahlen der Tabelle geht deutlich hervor, dass in fetten Ketten die Steigerung der Acidität durch Halogen mit steigender Zahl der zwischen Carboxyl und Halogen eingeschobenen Kohlenstoffatome abnimmt; Jod ist in δ -Stellung bereits nahezu ohne Einfluss. Diese Erscheinung steht nicht ohne weiteres im Einklange mit der vielfach gemachten Annahme, dass Substituenten in γ - oder δ -Stellung dem Carboxyl räumlich näher seien als solche in β -Stellung; zum mindesten ist diese Annahme dahin abzuändern, dass die räumliche Annäherung der

¹ Vergl. Szyszkowski, Zeitschr. für physik. Chemie, 22, 184 (1897).

Radical	Stellung in gesättigten Ketten der Fettreihe								Stellung im aromatischen Kern		
	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	ϑ	σ	m	p
Cl.....	90	6.2	2.0	1.27	—	—	—	—	22	2.58	1.55
Br.....	76	7.3	1.76	1.19	—	—	—	—	24	2.28	—
I.....	42	6.72	1.53	1.06	—	—	—	—	—	2.72?	—
Fl.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.3	—
CN.....	205	—	—	—	—	—	—	—	—	3.3	—
NO ₂	—	12.5	—	—	—	—	—	—	103	5.75	6.60
OH.....	8.4	2.31	—	—	—	—	—	—	17	1.45	0.48
OCH ₃	18.6	—	—	—	—	—	—	—	1.36	1.08	0.53
O ₂ C ₂ H ₅	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SH.....	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃	0.74, 1.10, 0.62	1.12	1.00	0.90	0.90	1.10?	0.78?	—	2.0	0.86	0.85
C ₂ H ₅	0.83, 1.31, 0.66	1.20	0.98	0.81	0.99?	0.85	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅	3.1	1.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃ CH ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
COOH.....	34	2.41	1.67	1.2	1.2	—	1.2	10.2	2.39	2.62	—
COOCH ₃	—	2.4	—	—	—	—	—	11	—	2.8	—
COOC ₂ H ₅	27	2.25	—	1.55?	—	1.11	—	1.28?	9.2	—	—

Substituenten in γ - oder δ -Stellung nicht regelmäßig vorhanden, sondern nur bei hiezu geeigneten Bedingungen (Anhydridbildung) leicht herstellbar ist. Die negativierende Wirkung der Halogene nimmt in der Regel vom Chlor zum Jod ab.

Der negativierende Einfluss der Alkyle nimmt von der β -Stellung angefangen ebenfalls mit steigender Zahl der eingeschobenen Kohlenstoffatome ab und geht schon bei der δ -Stellung in einen positivierenden über. Von der δ -Stellung an bleiben auch die Factoren der Alkyle ungefähr constant; ob die Abweichungen hievon auf Versuchsfehlern oder auf Constitutionseinflüssen beruhen, lasse ich dahingestellt.

Der Einfluss von Methyl und Äthyl in α -Stellung ist stark von constitutiven Einflüssen abhängig und lässt sich daher nicht durch einen Factor darstellen. Ob das Gleiche für Phenyl gilt, lässt sich wegen Fehlens der entsprechenden Beobachtungen nicht sagen.

Sieht man von Alkylen in α -Stellung ab, so kann man allgemein sagen: In der Fettreihe nimmt der Factor für den Einfluss negativierender Substituenten mit steigender Anzahl der zwischen das Carboxyl und den Substituenten eingeschobenen Kohlenstoffatome erst rasch, dann langsamer ab; von der δ -Stellung ab sind die Veränderungen des Factors nur gering. Die Factoren für Carboxyl als Substituent zeigen diesen Gang in ausgesprochener Weise;¹ allerdings sind sie nicht direct Beobachtungen entnommen, wie später dargelegt werden wird.

Das Übergehen der negativierenden Wirkung in eine positivierende mit steigender Entfernung zeigt sich nicht nur bei den Alkylen (bei fetten und aromatischen Säuren), sondern auch bei Hydroxyl und Methoxyl (in aromatischen Säuren).

Die Wirkung der Orthostellung steht in der Regel hinter der der α -Stellung zurück; Ausnahmen bilden Hydroxyl und Methyl. Dagegen ist die Wirkung der Orthostellung durchwegs (soweit Zahlen vorliegen) größer als die der β -Stellung. Die negativierende Wirkung der m - und p -Stellung ist in der Regel (Ausnahmen bei freiem und methyliertem Carboxyl) kleiner als

¹ Vergl. hiezu Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, 25, 198, 222, 261 (1898).

die der β -Stellung und entspricht in der Größenordnung etwa der γ -Stellung.

Es seien nunmehr die Beobachtungen angeführt, auf denen die in der Tabelle enthaltenen Factoren für jene Substituenten beruhen, deren Einfluss auf die Affinitätsconstanten bereits öfter besprochen wurde oder nur durch wenige Beobachtungen dargethan ist. Die Grundlagen, auf denen die Zahlen für die Alkyle, sowie für alkyliertes und freies Carboxyl beruhen, werden in besonderen Abschnitten besprochen.

Chlor. Der Wert $f(\text{Cl}, \alpha) = 90$ ist ein Mittelwert. Aus einer von Lichty¹ mitgetheilten, von Bigelow ausgeführten Messung an der α -Chlorpropionsäure ergibt sich $f(\text{Cl}, \alpha) = 109$, aus der Messung von Lichty² an der α -Chlorbuttersäure 93. Ostwald³ gibt auf Grund der Messung der Chloressigsäure 86. Der Messung Ostwald's wurde das fünffache Gewicht beigelegt, weil die Messungen an den beiden anderen Säuren mit der Verdünnung stark abnehmende Werte der Affinitätsconstanten gegeben haben. Die α -Chlorcrotonsäuren geben wesentlich kleinere Factoren. Sie wurden aus den eingangs angegebenen Gründen nicht berücksichtigt.

$f(\text{Cl}, \beta)$ beruht auf Messungen von Lichty⁴ an der β -Chlorpropionsäure und β -Chlorbuttersäure. Die beiden Werte stimmen nicht schlecht (6·0 und 6·4). Trotzdem ist der eingesetzte Mittelwert auffallend, da er eine der wenigen Störungen der schon hie und da bemerkten⁵ Regelmäßigkeit bildet, dass die Wirkung der Halogene auf die Affinitätsconstanten vom Chlor zum Jod abnimmt. Die in β -Stellung substituierte Crotonsäure gibt einen ähnlichen (7), die β -Chlor-*i*-Crotonsäure dagegen einen niedrigeren Wert (2·6).⁶

¹ Lieb. Ann., 319, 380 (1901).

² Ebendort.

³ A. a. O. S. 177.

⁴ A. a. O. S. 380, 381.

⁵ Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, 10, 647 (1892); Lichty, Lieb. Ann., 319, 381, 390 (1901).

⁶ Ostwald, a. a. O. S. 245.

$f(\text{Cl}, \gamma)$ beruht auf den Messungen von Lichty¹ an der γ -Chlorbuttersäure. Er gibt $K = 0 \cdot 003$.² Um zu sehen, welche Genauigkeit diesem Werte zuzuschreiben ist, habe ich die Constante aus seinen Werten der molecularen Leitfähigkeit für $v = 32$ und $v = 64$ mit $\mu_\infty = 379$ (Ohm) neu berechnet und $0 \cdot 00297$, beziehungsweise $0 \cdot 00298$, im Mittel $0 \cdot 00298$ gefunden. Man kann also Lichty's Wert trotz der Zersetzung der Säure als zuverlässig betrachten.

$f(\text{Cl}, \delta)$ wurde aus der Messung Lichty's an der δ -Chlorvaleriansäure³ abgeleitet.

Die f gechlorter aromatischer Säuren hat Ostwald gegeben.⁴

Brom. $f(\text{Br}, \alpha)$ ist der Mittelwert aus den Zahlen für Bromessigsäure ($76 \cdot 6$),⁵ ferner α -Brompropionsäure ($80 \cdot 6$) und α -Brombuttersäure ($71 \cdot 1$).⁶ Die α -Bromzimtsäuren⁷ geben stark abweichende Werte.

$f(\text{Br}, \beta)$ ist von Walden nach einer Messung an der β -Brompropionsäure angegeben worden.⁸

$f(\text{Br}, \gamma)$ und $f(\text{Br}, \delta)$ beruhen auf Messungen von Lichty⁹ an der γ -Brombuttersäure und δ -Bromvaleriansäure. Die γ - und zum Theil auch die δ -substituierten Fettsäuren gehen in wässriger Lösung rasch in Lactone und Halogenwasserstoffssäure über. Lichty hat in solchen Fällen die molecular Leitfähigkeit aus Beobachtungen ihrer zeitlichen Änderung extrapoliert. Die Affinitätsconstanten gibt er nur bei der bereits erwähnten γ -Chlorbuttersäure an. Ich habe daher die anderen Affinitätsconstanten ausgerechnet und gebe an dieser Stelle die Resultate auch für jene Säuren, welche erst später zu erwähnen sein werden. Die Leitfähigkeiten beziehen sich auf Ohm.

¹ A. a. O. S. 384, 390.

² Auf S. 387 steht infolge eines Druckfehlers $0 \cdot 009$.

³ A. a. O. S. 387.

⁴ A. a. O. S. 255, 256.

⁵ Ostwald, a. a. O. S. 178.

⁶ Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, 10, 650, 655 (1892).

⁷ Ostwald, a. a. O. S. 278.

⁸ Zeitschr. für physik. Chemie, 10, 650 (1892).

⁹ A. a. O. S. 384, 385.

Name	μ_∞	Mol. Leitfähigkeit		K_{82}	K_{64}	K (Mittel- wert)
		$v=32$	$v=64$			
γ -Brombuttersäure	379	10.9	15.1	0.00266	0.00258	0.00262
γ -Jodbuttersäure	379	10.2	14.0	0.00233	0.00223	0.00228
δ -Bromvaleriansäure	378	—	13.0	—	0.00191	0.00191
δ -Jodvaleriansäure	378	—	12.3	—	0.00171	0.00171

Die Werte für den Einfluss des Broms in aromatischen Säuren sind von Ostwald¹ nach Messungen an den Brombenzoësäuren gegeben worden. Die Bromgallussäure gibt einen kleineren Wert.

Jod. Für den Einfluss des Jod wurden die Beobachtungen an der Jodessigsäure,² β -Jodpropionsäure,³ ferner die im vorstehenden mitgetheilten, auf Beobachtungen von Lichty⁴ beruhenden Constanten der γ -Jodbuttersäure und δ -Jodvaleriansäure, endlich die Messung der *m*-Jodbenzoësäure⁵ benutzt. Der aus der letzterwähnten Beobachtung abgeleitete Factor fügt sich ebenfalls nicht der Regel, dass die Wirkung der Halogene vom Chlor zum Jod abnimmt.

Fluor. Der in der Tabelle stehende Factor ist von Ostwald⁶ gegeben worden.

Nitrogruppe. $f(\text{NO}_2, \beta)$ gründet sich auf Messungen von Walden⁷ an der β -Nitropropionsäure und von Ostwald⁸ an der Nitrocapronsäure aus Kampfer. Die Constante der Äthyl-dimethylessigsäure, von der sich die Nitrocapronsäure nach Kachler⁹ ableitet, wurde von Billitzer¹⁰ bestimmt. Die Einzelwerte für f sind 12.1 und 12.9.

Für aromatische Nitrosäuren sind die Werte von Ostwald¹¹ eingesetzt.

¹ A. a. O. S. 257.

² Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, 10, 647 (1892).

³ Ostwald, a. a. O. S. 193.

⁴ A. a. O. S. 385 bis 388.

⁵ Bethmann, Zeitschr. für physik. Chemie, 5, 389 (1890).

⁶ A. a. O. S. 258.

⁷ Zeitschr. für physik. Chemie, 10, 652 (1892).

⁸ A. a. O. S. 196.

⁹ Lieb. Ann., 191, 173 (1878).

¹⁰ Monatshefte für Chemie, 20, 677 (1899).

¹¹ A. a. O. S. 259.

Hydroxyl. $f(\text{OH}, \alpha)$ ist der Mittelwert nach den Messungen von Ostwald¹ an der Glycolsäure, Milchsäure, Oxy-*i*-buttersäure und Mandelsäure. Der Mittelwert stimmt mit dem aus der Glycolsäure abgeleiteten überein. Die äußersten Werte sind 7·4 und 10·3.

$f(\text{OH}, \beta)$ ergibt sich fast übereinstimmend aus den Messungen von Ostwald an der β -Oxypropionsäure² und aus denen von Szyszkowski an der Trimethyläthylenmilchsäure.³ Die zu letzterer Oxysäure gehörige hydroxylfreie Säure ist die Äthyldimethylessigsäure, für die wieder die erwähnte Messung von Billitzer benutzt wurde. Aus der von Ostwald gemessenen Tropasäure⁴ folgt der kleinere Wert 1·76. Nimmt man aus den drei Beobachtungen das Mittel, so erhält man 2·13 statt des in die Tabelle eingesetzten Wertes 2·31.

Die Werte für OH in aromatischen Verbindungen sind Ostwald⁵ entnommen.

OCH_3 , OC_2H_5 , SH. Die Factoren sind den Messungen von Ostwald⁶ entnommen. Der Wert für $f(\text{OCH}_3, m)$ wurde durch Vergleich der Vanillinsäure mit der *p*-Oxybenzoësäure (1·04) und der Veratrumsäure mit der Anissäure (1·12) gewonnen.

Phenyl. Die Zahlen für die Phenylgruppe beruhen auf dem Vergleiche der Messungen von Ostwald⁷ an der Phenylessigsäure, Hydratropasäure und Hydrozimmtsäure mit den zugehörigen Fettsäuren. Beim Eintritt von Phenyl in Oxysäuren und ungesättigte Säuren erhält man kleinere Werte. Zum Beispiel hat man für die α -Stellung die Verhältnisse Mandelsäure : Glycolsäure 2·75, Tropasäure : β -Oxypropionsäure 2·4, Atropasäure : Akrylsäure 2·55; für die β -Stellung Zimmtsäure : Akrylsäure 0·6.

SO_3CH_3 . Der Factor ist aus meiner Messung an der α -Estersäure der *m*-Sulfobenzoësäure abgeleitet. Es zeigt

¹ A. a. O. S. 183, 191, 195, 272.

² A. a. O. S. 191.

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 22, 174 (1897).

⁴ A. a. O. S. 272.

⁵ A. a. O. S. 247.

⁶ A. a. O. S. 182 bis 184, 265.

⁷ A. a. O. S. 270, 271.

sich, dass diese Gruppe doppelt so stark wirkt als die Nitrogruppe.

Einfluss der Alkyle auf die Affinitätsconstanten.

Die Werte für den Eintritt von Methyl in aromatische Säuren sind Ostwald¹ entnommen.

Bei der Ableitung der Factoren für Methyl und Äthyl als Substituenten in Fettsäuren habe ich folgende Beobachtungen zugrunde gelegt. Soweit Messungen von Ostwald² vorliegen, habe ich diese benutzt. Mit ihnen stimmen die Messungen von Franke³ und Billitzer⁴ in der Regel gut überein. Nur die Übereinstimmung der Messung der *i*-Buttersäure von Billitzer und der einen Messungsreihe für *n*-Valeriansäure von Franke ist weniger gut. Für *i*-Valeriansäure und *i*-Butylessigsäure habe ich die Mittelwerte der Zahlen von Franke und Billitzer (0·00170, beziehungswise 0·00149) angewendet, für Diäthylessigsäure die von Walden⁵ und Billitzer übereinstimmend gegebene Zahl (der Wert von Franke weicht stärker ab), für Methyläthylessigsäure und Äthyldimethylessigsäure die Werte von Billitzer, für Heptylsäure, Kaprylsäure und Pelargonsäure die von Franke, für Trimethylessigsäure den von Pomeranz⁶ gemessenen Wert.

Methyl. Der Einfluss von Methyl in α -Stellung lässt sich nicht durch einen Factor darstellen.

Tritt Methyl in eine CH_3 -Gruppe ein, so ist der Factor 0·74, wie sich aus dem Verhältnis Propionsäure : Essigsäure ergibt.

Tritt dagegen CH_3 in eine CH_2 -Gruppe ein, so ist der Factor 1·10, wie sich aus den Verhältnissen *i*-Buttersäure : Propionsäure (1·07) und Methyläthylessigsäure : Buttersäure (1·13) ergibt.

¹ A. a. O. S. 269.

² A. a. O. S. 174.

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 16, 482 (1895).

⁴ Monatshefte für Chemie, 20, 666 (1899).

⁵ Zeitschr. für physik. Chemie, 10, 646 (1892).

⁶ Monatshefte für Chemie, 18, 580 (1897).

Der Eintritt von Methyl in die Gruppe CH gibt den erheblich kleineren Factor 0·62, der aus den Verhältnissen Trimethylessigsäure : *i*-Buttersäure (0·68) und Äthyldimethylessigsäure : Methyläthylessigsäure (0·57) abgeleitet ist.

Die angegebenen Factoren $f(\text{CH}_3, \alpha)$ gelten vorläufig nur, wenn die drei übrigen Valenzen des mit dem Carboxyl verbundenen Kohlenstoffes durch Wasserstoff oder Alkyle gesättigt sind. Für andere Fälle ist der Einfluss der doppelten Substitution noch zu untersuchen. Die Verhältnisse Oxy-*i*-buttersäure : Milchsäure und Milchsäure : Glycolsäure geben die Werte 0·77, beziehungsweise 0·91. Die benützten Zahlen stammen von Ostwald.

Beim Eintritt von Methyl in β -Stellung ist kein Constitutionseinfluss nachweisbar, der dem in der α -Stellung vergleichbar wäre. Benützt wurden folgende Verhältnisse: Buttersäure:Propionsäure 1·11, *i*-Valeriansäure : Buttersäure 1·14, Diäthylessigsäure : Methyläthylessigsäure 1·21, Methyläthylessigsäure : *i*-Buttersäure 1·17, Äthyldimethylessigsäure : Trimethylessigsäure 0·98. Beim Verhältnisse *i*-Valeriansäure : Buttersäure handelt es sich um den Eintritt von Methyl in eine CH_2 -Gruppe, in den anderen Fällen um den Eintritt in eine CH_3 -Gruppe.

Der Wert $f(\text{CH}_3, \gamma)$ beruht auf den Verhältnissen Valeriansäure : Buttersäure (1·08) und *i*-Butylessigsäure : Valeriansäure (0·93), die Werte für die δ -, ϵ -, ζ - und η -Stellung auf dem Vergleiche der Capronsäure, Heptylsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure mit ihren nächst niedrigeren Homologen.

Äthy1. Die Äthylgruppe verhält sich der Erwartung gemäß wie die Methylgruppe. Beim Eintritt von Äthyl in α -Stellung erhält man den Factor 0·83, wenn der Eintritt in eine CH_3 -Gruppe erfolgt (Buttersäure : Essigsäure), 1·31 beim Eintritt in eine CH_2 -Gruppe (Diäthylessigsäure : Buttersäure = 1·36 und Methyläthylessigsäure : Propionsäure = 1·25) und 0·66 beim Eintritt in eine CH-Gruppe (Äthyldimethylessigsäure : *i*-Buttersäure).

Die Werte für die β - bis ζ -Stellung ergeben sich aus dem Vergleiche der normalen Fettsäuren von der Valeriansäure bis zur Pelargonsäure mit den um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Homologen.

Der Einfluss des Äthyls kann auch als Einfluss zweimaliger Methylierung aufgefasst werden. Äthylierung in α -Stellung ist gleichbedeutend mit zweimaliger Methylierung, das erstmal in α -Stellung, das zweitemal in β -Stellung. Es muss daher sein $f(C_2H_5, \alpha) = f(CH_3, \alpha) \times f(CH_3, \beta)$. Diese Beziehung ist in der That annähernd erfüllt. Man hat

	$f(C_2H_5, \alpha)$	$f(CH_3, \alpha) \times f(CH_3, \beta)$
beim Eintritt in eine CH_3 -Gruppe ..	0·83	0·82
» .. » » CH_2 -	1·31	1·23
» .. » » CH -	0·66	0·69

Die Übereinstimmung hängt damit zusammen, dass die Zahlen in der Hauptsache aus demselben Beobachtungsmaterial abgeleitet sind.

Einfluss des alkylierten Carboxyls auf die Affinitätsconstanten.

Die Beobachtungen, aus denen die Factoren für den Einfluss des alkylierten Carboxyls auf die Affinitätsconstanten abgeleitet werden können, sind im folgenden zusammengestellt. K_1 bedeutet die Affinitätskonstante der in der ersten Spalte genannten Estersäure, K_2 die Affinitätskonstante jener Säure, welche aus der Estersäure beim Ersatz des alkylierten Carboxyls durch Wasserstoff entsteht. Die folgende Spalte gibt die Stellung des alkylierten Carboxyls zum freien an. Die letzte Spalte gibt die Verhältnisse K_1/K_2 .

Die verwendeten Zahlen sind in der Regel den Messungen von Ostwald und von mir, sowie den in meinen früheren Mittheilungen über Affinitätsconstanten der Estersäuren angegebenen Arbeiten entnommen; für Fettsäuren gilt das beim Einflusse des Alkyls angegebene.

Für den Einfluss der Gruppe $COOCH_3$ kommen folgende Beobachtungen in Betracht:

Name	K_1	K_2	Stellung	K_1/K_2
Bernsteinmethylestersäure	0·00326	0·00134	β	2·43*
Weinmethylestersäure	0·046	0·0228	β	2·02
Phtalmethylestersäure	0·0656	0·006	α	10·9 *

Name	K_1	K_2	Stellung	K_1/K_2
Hemipin- α -methylestersäure	0.016	0.00361	σ	4.4
3-Nitrophthal- α -methylestersäure	0.21	0.0345	σ	6.09
3-Nitrophthal- β -methylestersäure	1.6	0.616	σ	2.60
4-Nitrophthalmethylestersäure	0.46	{ 0.0345 ? 0.0396 ?	σ	13.3 ? 11.6 ?
4-Oxyphthalmethylestersäure	0.0205	{ 0.00867? 0.00286?	σ	2.36? 7.17?
Bromterephthal- α -methylestersäure	0.0371	0.0137	p	2.71*
Bromterephthal- β -methylestersäure	0.50	0.145	p	3.45*
Nitroterephthal- α -methylestersäure	0.077	0.0345	p	2.23*
Nitroterephthal- β -methylestersäure	1.90	0.616	p	3.08*
Oxyterephthal- α -methylestersäure	0.0250	0.00867	p	2.88*
Oxyterephthal- β -methylestersäure	0.277	0.102	p	2.72*
Cinchomeronmethylestersäure ¹	0.033	0.00137	v	24

Bei der 4-Nitro- und 4-Oxyphthalsäure ist die Constitution der Estersäure nicht bekannt. Die Factoren sind für beide in Betracht kommenden Monocarbonsäuren ausgerechnet und mit einem Fragezeichen versehen.

Für den Einfluss der Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ kommen folgende Beobachtungen in Betracht:

Name	K_1	K_2	Stellung	K_1/K_2
Malonäthylestersäure	0.0451	0.0018	α	25 *
Methylmalonäthylestersäure	0.0387	0.00134	α	29 *
Äthylmalonäthylestersäure	0.0401	0.00149	α	27 *
Dimethylmalonäthylestersäure	0.0304	0.00144	α	21
Diäthylmalonäthylestersäure	0.0231	0.00203	α	11
Bernsteinäthylestersäure	0.00302	0.00134	β	2.25*
Fumaräthylestersäure	0.0473	0.0056	β	8.45
Maleinäthylestersäure	0.110	0.0056	β	20
Adipinäthylestersäure	0.0025	0.00161	δ	1.55*
Korkäthylestersäure	0.00146	0.00131	ζ	1.11*
Sebacinäthylestersäure	0.00143	0.00112	ϑ	1.28*
Phtaläthylestersäure	0.0551	0.006	σ	9.2 *
Hemipin- α -äthylestersäure	0.0148	0.00361	σ	4.1
Cinchomeronäthylestersäure	0.049 ²	0.00137	v	36

¹ Die Affinitätskonstante dieser Estersäure ist von Bethmann (Zeitschr. für physik. Chemie, 5, 417 [1890]) gemessen worden. Ihre Constitution ist nach Kirpal (Österr. Chemikerzeitung, 1902, S. 33) angenommen worden.

² Bestimmung von Bethmann. Es wurde vorausgesetzt, dass die Constitution der Methyl- und Äthylestersäure die gleiche ist.

Die mit einem Stern bezeichneten Werte sind bei der Bildung der in die Factorentabelle eingesetzten Mittelwerte benutzt. Die Nichtbenutzung der übrigen Werte rechtfertigt sich in den meisten Fällen dadurch, dass gegenseitige Beeinflussung mehrerer Substituenten oder Einfluss der Configuration bei Doppelbindung vorliegt. Für $f(\text{CO}_2\text{CH}_3, p)$ wurden alle Beobachtungen benutzt, da sie nicht allzuweit voneinander abweichende Werte geben und kein Grund vorliegt, einige zu bevorzugen. Die Ausscheidung der dialkylierten Malonsäuren gründet sich darauf, dass die abnorm niedrigen Werte von K_1/K_2 ebenso wie die ungewöhnlich große Affinitätskonstante der Diäthylmalonsäure und ihre Sonderstellung hinsichtlich des Verhältnisses der Konstante der Säure und Estersäure¹ auf einen constitutiven Einfluss der Dialkylierung hinweisen.

Die Factoren für $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ sind in vergleichbaren Fällen durchwegs kleiner als für CO_2CH_3 . Die Factoren für $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in Fettsäuren bilden ein gutes Beispiel dafür, dass die Wirkung der Substituenten mit steigender Zahl der zwischen sie und das Carboxyl eingeschobenen Kohlenstoffatome abnimmt.

Vergleich gefundener und berechneter Affinitätskonstanten.

Die mit Hilfe der Factoren berechneten Affinitätskonstanten stimmen in der Regel nicht sehr genau und bisweilen gar nicht mit den gefundenen überein. Ein Fortschritt auf diesem Gebiete ist zu erreichen, wenn es gelingt, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen größere Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung auftreten. Von diesem Gesichtspunkte geleitet, gebe ich im folgenden einen Vergleich der gefundenen Affinitätskonstanten aromatischer Estersäuren mit jenen, welche sich aus der Konstante der Benzoesäure unter Benutzung der in der Tabelle enthaltenen Factoren berechnen. Stark abweichende berechnete Werte sind fett gedruckt.

	Name	Gefunden	Berechnet
3-Nitrophthal- α -methylestersäure	0·21	0·38	
3-Nitrophthal- β -methylestersäure	1·6	6·8	

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 156 (1895).

Name	Gefunden	Berechnet
3,6-Dichlorphthaläthylestersäure	1·5	3·13
Hemipin- α -methylestersäure	0·016	0·038
Hemipin- β -methylestersäure	0·13	0·096
Hemipin- α -äthylestersäure	0·0148	0·032
Hemipin- β -äthylestersäure	0·101	0·080
Bromterephthal- α -methylestersäure	0·037	0·038*
Bromterephthal- β -methylestersäure	0·50	0·40
Nitroterephthal- α -methylestersäure	0·077	0·097
Nitroterephthal- β -methylestersäure	1·9	1·73
Oxyterephthal- α -methylestersäure	0·025	0·024*
Oxyterephthal- β -methylestersäure	0·277	0·286*

Die Übereinstimmung ist in der Mehrzahl der Fälle leidlich, wenn auch nur in drei, durch Sterne bezeichneten Fällen die Abweichungen in der Nähe der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler bleiben.

Größere Abweichungen treten ebenso wie bei den Rechnungen von Holleman und de Bruyn nur bei den Stellungen 1:2:3 und 1:2:6 auf (Carboxyl in 1). In den hier mitgetheilten fünf Fällen, wo die Abweichungen groß sind, sind die berechneten Werte durchwegs zu groß, während bei der *o*-Nitrosalicylsäure und β -Resorcylsäure der umgekehrte Fall eintritt. Doppelte Orthosubstitution wirkt also nicht immer besonders stark negativierend.¹

Holleman und de Bruyn haben bereits hervorgehoben, dass bei der Stellung 1:2:3 nicht immer große Abweichungen eintreten, und zwar dann nicht, wenn in der Stellung 2 Chlor, Brom oder Hydroxyl steht. Dagegen treten Abweichungen auf, wenn in der Stellung 2 die Nitrogruppe steht.

Das Beispiel der 3-Nitrophthal- α -methylestersäure zeigt nun, dass bei der Stellung 1:2:3 auch starke Abweichungen auftreten können, wenn in 2 COOCH_3 , in 3 NO_2 steht. Dass die Abweichung durch alkyliertes Carboxyl in 2 auch in anderen Fällen hervorgerufen wird, zeigt sich an den α -Hemipinestersäuren, welche in 3 Methoxyl haben. Man kann daher bis

¹ Das ist auch durch meine im Druck befindliche Messung an der *s*-Tri-brombenzoësäure (Monatshefte für Chemie, 23 [1902]) wahrscheinlich geworden.

auf weiteres sagen: Bei der Stellung 1:2:3 treten größere Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung auf, wenn in der Stellung 2 die Nitrogruppe oder alkyliertes Carboxyl steht. Es ist bemerkenswert, dass unter diesen Umständen alkyliertes Carboxyl starke Abweichungen hervorruft, die stärker negativierenden Halogene aber nicht.

Die Beobachtungen an den Hemipinestersäuren zeigen ferner, dass auch bei der Stellung 1:2:6 nicht immer große Abweichungen eintreten. Diese Stellung findet sich in den β -Hemipinestersäuren, bei denen Beobachtung und Rechnung leidlich, wenn auch durchaus nicht befriedigend übereinstimmen. Es ist auffallend, dass die Substituenten COOCH_3 und OCH_3 in der Stellung 2:3 größere Abweichungen geben als in der Stellung 2:6. Sehr starke Abweichungen gibt das Zusammenwirken von CO_2CH_3 mit NO_2 in den beiden Orthostellungen (3-Nitrophthal- β -methylestersäure); weniger groß ist die Abweichung bei Cl und $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in den beiden *o*-Stellungen (3,6-Dichlorphthalestersäure).

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass nach den von Stohmann und Langbein¹ mitgetheilten Messungen auch bei Oxytoluylsäuren eine starke Abweichung auftritt, wenn die Stellung 1:2:6 ist. Der berechnete Wert ist auch in diesem Falle zu groß, oder die doppelte Orthosubstitution beeinträchtigt auch hier die Wirkung der einzelnen Substituenten. Die Stellung 1:2:3 gibt dagegen keine große Abweichung.

Die dort angeführten Oxytoluylsäuren haben alle Hydroxyl in 2. Die Affinitätsconstanten sind:

Stellung des CH_3	Affinitätsconstante	
	Gefunden	Berechnet
6	0·106	0·204
3	0·1018	0·088
5	0·084 ²	0·088
4	0·0684	0·087

¹ Journ. für prakt. Chemie. N. F., 50, 389 (1894).

² Diese Zahl steht auf S. 391. Die Zahl 0·0084 auf S. 389 beruht wohl auf einem Druckfehler.

Berechnung der Affinitätsconstanten mehrbasischer Säuren.

Um Affinitätsconstanten zweibasischer Säuren zu berechnen, darf man im allgemeinen nicht so verfahren, dass man eine der dissociationsfähigen Gruppen, z. B. das eine Carboxyl in Dicarbonsäuren, lediglich als Substituenten betrachtet und seinem Einflusse durch einen Factor Rechnung trägt.

Wie ich theoretisch gezeigt habe,¹ ist die Affinitätskonstante einer zweibasischen Säure die Summe der Affinitätsconstanten der beiden dissociationsfähigen Gruppen, welche sie enthält. Ähnliches gilt für mehrbasische Säuren. Man hat daher für jede dissociationsfähige Gruppe die Affinitätskonstante auszurechnen und diese Größen zu summieren. Bei der Ausrechnung der Affinitätskonstante jeder dissociationsfähigen Gruppe sind selbstverständlich die anderen dissociationsfähigen Gruppen als Substituenten in Rechnung zu ziehen.

Beispielsweise ist die Affinitätskonstante der Nitroterephthalsäure in folgender Weise auszurechnen: Bezeichnet man die Affinitätskonstante jenes Carboxyls, welches zur Nitrogruppe in Orthostellung steht, mit K_1 , die des zweiten mit K_2 , so ist $K = 0 \cdot 006 \times f(\text{COOH}, p) \times f(\text{NO}_2, o)$. 0 · 006 ist die Affinitätskonstante der Benzoesäure. Ebenso ist

$$K_2 = 0 \cdot 006 \times f(\text{COOH}, p) \times f(\text{NO}_2, m).$$

Daher ist die Affinitätskonstante der Nitroterephthalsäure

$$K = K_1 + K_2 = 0 \cdot 006 f(\text{COOH}, p) [f(\text{NO}_2, o) + f(\text{NO}_2, m)].$$

Zur Ausführung derartiger Rechnungen bei Carbonsäuren ist die Kenntnis des Einflusses des Carboxyls als Substituent auf die Affinitätskonstante eines anderen Carboxyls nötig. Die betreffenden Factoren ergeben sich auf zwei Wegen.

Der eine Weg ergibt sich aus folgender Überlegung. In einer symmetrischen zweibasischen Säure ist die Affinitätskonstante eines einzelnen Carboxyls die Hälfte der Affinitätskonstante der Säure. Die Affinitätskonstante des einzelnen

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 153 (1895).

Carboxyls kann aber betrachtet werden als die durch Eintritt von Carboxyl abgeänderte Affinitätskonstante der durch CO_2^- -Austritt entstehenden einbasischen Säure.

Setzt man z. B. die Affinitätskonstante der Malonsäure zu 0·164,¹ so ist die Affinitätskonstante jedes einzelnen Carboxyls 0·082. Die Affinitätskonstante des einzelnen Carboxyls ist aber gleichbedeutend mit der Affinitätskonstante der Essigsäure, multipliziert mit dem Factor, der den Einfluss des Eintrittes von Carboxyl in α -Stellung angibt. Daher ist

$$f(\text{COOH}, \alpha) = \frac{0 \cdot 082}{0 \cdot 0018} = 46.$$

Auf diesem Wege erhält man für $f(\text{COOH}, \alpha)$ folgende Werte: Aus Malonsäure 46, Methylmalonsäure 32, Äthylmalonsäure 43, Dimethylmalonsäure 27, Propylmalonsäure 35, *i*-Propylmalonsäure 37, Äthylmethylmalonsäure 50, *n*-Butylmalonsäure 36, *i*-Butylmalonsäure 30, im Mittel 37. Einen abnormen Wert gibt Diäthylmalonsäure (182), ferner Säuren mit stark negativen Substituenten (Tartronsäure² 16, Chlormalonsäure 13). Nicht sehr stark weicht der aus einer ungesättigten Säure, der Benzalmalonsäure, folgende Wert 57 ab.

Für $f(\text{COOH}, \beta)$ erhält man aus der Bernsteinsäure 2·48. Die gewöhnliche Weinsäure gibt den wenig abweichenden Wert 2·13, dagegen die inactive, nicht spaltbare Weinsäure³ 1·32. Diese Werte wurden wegen des ungeklärten Einflusses der mehrfachen Substitution und der Configuration nicht berücksichtigt. Ebenso wurden andere substituierte Bernsteinsäuren nicht berücksichtigt, da sie entweder asymmetrisch und daher für die hier benützte Rechenweise unbrauchbar sind oder Stereoisomerie aufweisen können. Wie unsymmetrische Bernsteinsäuren zur Entwicklung des Factors verwendet werden können, wird noch gelegentlich erwähnt werden.

¹ Mittelwert der Beobachtungen von Ostwald (Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 282 [1889]), Bethmann (ebendort, 5, 402 [1890]) und Walden (ebendort, 8, 448 [1891]).

² Skinner, Zeitschr. für physik. Chemie, 29, 164 (1899).

³ Bischoff und Walden, Ber. der Deutschen chem. Ges., 22, 1820 (1889).

Für $f(\text{COOH}, \gamma)$ ergibt sich aus der Glutarsäure 1·59, aus der β -Methylglutarsäure 1·74, im Mittel 1·67.

Aus der Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phtalsäure und *i*-Phtalsäure folgen folgende Werte:

	Stellung: δ	ϵ	ζ	η	ϑ	σ	m
Factor	1·15	1·17	1·14	0·88	1·07	10·1	2·39

Die *m*-Hemipinsäure gibt den stark abweichenden Wert $f(\text{COOH}, o) = 20$.

Für Pimelinsäure wurde der Mittelwert der Zahlen von Ostwald¹ und Smith² benutzt, für Korksäure der Wert von Smith;² die Zahl von Ostwald ist erheblich niedriger, die von Bethmann merklich höher. Die Zahlen für die Fettsäuren wurden wie früher gewählt. Die übrigen benutzten Messungen stammen von Ostwald,³ Bethmann⁴ und Walden.⁵

Noch auf einem zweiten Wege lassen sich Werte für den Einfluss des Carboxyls als Substituent gewinnen. Bedeutet K die Affinitätskonstante einer unsymmetrischen Dicarbonsäure und sind die Affinitätskonstanten der zugehörigen Estersäuren K_α und K_β , ferner $\alpha = \frac{K_\alpha + K_\beta}{K}$, so hat α , wie ich gezeigt habe,⁶ in den meisten Fällen einen von der Natur der Säure annähernd unabhängigen Wert. α ist aber, wie aus der Ableitung der Gleichung $K_\alpha + K_\beta = \alpha K$ hervorgeht, nichts anderes als das Verhältnis zwischen den Factoren, welche dem alkylierten und dem freien Carboxyl zukommen: $\alpha = \frac{f(\text{COO} A)}{f(\text{COOH})}$. Dieses Verhältnis wird also erfahrungsgemäß von der Stellung des Carboxyls nur wenig beeinflusst.

Man kann daher die $f(\text{COOH})$ finden, wenn man die früher abgeleiteten Werte für $f(\text{COOCH}_3)$ oder $f(\text{COOC}_2\text{H}_5)$

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 283 (1889).

² Ebendorf, 25, 193 (1898).

³ Ebendorf, 3, 418 (1889).

⁴ Ebendorf, 5, 401 (1890).

⁵ Ebendorf, 8, 448 (1891).

⁶ Monatshefte für Chemie, 16, 155 (1895); 23 (1902) (in der Abhandlung: Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren).

durch die betreffenden α -Werte dividiert. α ist im Mittel 1·07 für COOCH_3 , 0·90 für COOC_2H_5 . Mit diesen Werten wurden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte von $f(\text{COOH})$ berechnet. Die Tabelle enthält außerdem die früher angegebenen, aus symmetrischen Dicarbonsäuren abgeleiteten Werte von $f(\text{COOH})$ und die Mittelwerte aus den drei Reihen.

	Stellung	α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ
$f(\text{COOH})$	aus symmetrischen								
	Dicarbonsäuren	...37	2·48	1·67	1·15	1·17	1·14	0·88	1·07
	aus $f(\text{COOCH}_3)$...—	2·24	—	—	—	—	—	—
	aus $f(\text{COOC}_2\text{H}_5)$...30	2·50	—	1·72	—	1·23	—	1·42
	Mittelwert34	2·41	1·67	1·2	1·2	1·2	1·2?	1·2

	Stellung	σ	m	p
$f(\text{COOH})$	aus symmetrischen			
	Dicarbonsäuren	...10·1	2·39	—
	aus $f(\text{COOCH}_3)$...10·3	—	2·62
	aus $f(\text{COOC}_2\text{H}_5)$...10·2	—	—
	Mittelwert10·2	2·39	2·62

Für $f(\text{COOH}, \delta)$ ist der aus $f(\text{COOC}_2\text{H}_5, \delta)$ folgende Wert nicht berücksichtigt, da die dem betreffenden Wert zugrunde liegende Konstante der Adipinestersäure vom Autor selbst als weniger zuverlässig betrachtet wird, und weil entsprechend den Verhältnissen bei den Halogenen ein stärkeres Abfallen des Factors beim Übergang von der γ - zur δ -Stellung erwartet werden darf. Die in die Reihe der Mittelwerte unter η eingesetzte Zahl ist willkürlich gewählt.

Im folgenden sind die gefundenen und die auf Grund der Factorentabelle berechneten Affinitätsconstanten zweibasischer und mehrbasischer Carbonsäuren zusammengestellt. Bei n -basischen Säuren sind n Glieder für die einzelnen Carboxyle zu addieren. Von Säuren, bei denen Stereoisomerie in Betracht kommt, habe ich nur wenige berechnet, da der Einfluss dieser Isomerieart auf die Affinitätsconstanten noch nicht zahlenmäßig formuliert ist.

Der Rechnung sind folgende Affinitätsconstanten zugrunde gelegt: a) Essigsäure 0·0018; b) Propionsäure 0·00134; c) Butter-säure 0·00149; d) i-Buttersäure 0·00144; e) n -Valeriansäure

0.00161; *f*) *i*-Valeriansäure 0.00170; *g*) Methyläthylessigsäure 0.00168; *h*) Trimethyllessigsäure 0.000978; *i*) *n*-Capronsäure 0.00145; *k*) *i*-Butylessigsäure 0.00149; *l*) Diäthylessigsäure 0.00203; *m*) Äthyldimethyllessigsäure 0.000957; *n*) Methyl-*i*-propylessigsäure (α -Methylvaleriansäure) 0.00173; *o*) Methyl-*i*-propylessigsäure 0.00188; *p*) Benzoesäure 0.006. In den folgenden Tabellen sind unter »Grundlage« diejenigen Säuren durch die ihnen hier vorgesetzten Buchstaben angegeben, deren Constanten bei der Rechnung benützt wurden; z. B. bedeutet bei Äthylbernsteinsäure das Zeichen »*e, g*«, dass die berechnete Constante aus den Constanten der *n*-Valeriansäure und der Methyläthylessigsäure abgeleitet ist. Die Äthylbernsteinsäure ist ja hinsichtlich des einen Carboxyls β -carboxylierte *n*-Valeriansäure, hinsichtlich des anderen β -carboxylierte Methyläthylessigsäure.

Die Constanten für die Säuren unter *a* bis *m* sind wieder auf Grund der früher angegebenen Messungen gewählt. Die Constanten der unter *n* und *o* genannten Säuren sind mit Hilfe der Factoren für Methyl und Äthyl aus niedrigeren Fettsäuren abgeleitet.

Die Constante der α -Methylvaleriansäure berechnet sich aus der der Valeriansäure zu 0.00177, aus der Methyläthylessigsäure zu 0.00168, aus der *i*-Buttersäure zu 0.00173. Das Mittel 0.00173 wurde benützt.

Für Methyl-*i*-propylessigsäure ergibt sich aus der Methyläthylessigsäure 0.00188, aus der *i*-Valeriansäure 0.00187, im Mittel 0.00188.

Die gefundenen Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der im folgenden mitangeführten Estersäuren entstammen, wenn nichts anderes angegeben ist, den Arbeiten von Ostwald,¹ Béthmann,² Walden³ und Walker,⁴ sowie meinen Messungen.⁵

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 418 (1889).

² Ebendorf, 5, 401 (1890).

³ Ebendorf, 8, 448 (1891); 10, 563 (1892).

⁴ J. of the chem. soc., 61, 716 (1892).

⁵ Monatshefte für Chemie, 23 (1902).

Name	Grundlage	Affinitätsconstanten	
		gefunden	berechnet
Malonsäuren und deren Estersäuren.			
Malonsäure	<i>a</i>	0·164	0·122
Malonäthylestersäure	<i>a</i>	0·0451	0·049
Tartronsäure	<i>a</i>	0·51	1·03
Chlormalonsäure	<i>a</i>	4·0	11·0
Methylmalonsäure	<i>b</i>	0·087	0·084
Methylmalonäthylestersäure	<i>b</i>	0·0387	0·0362
Äthylmalonsäure	<i>c</i>	0·127	0·101
Äthylmalonäthylestersäure	<i>c</i>	0·0401	0·0402
Propylmalonsäure	<i>e</i>	0·113	0·109
<i>i</i> -Propylmalonsäure	<i>f</i>	0·127	0·116
Butylmalonsäure	<i>i</i>	0·103	0·099
<i>i</i> -Butylmalonsäure	<i>k</i>	0·090	0·101
Dimethylmalonsäure	<i>d</i>	0·077	0·098
Dimethylmalonäthylestersäure	<i>d</i>	0·0304	0·039
Methyläthylmalonsäure	<i>g</i>	0·164 ²	0·114
Diäthylmalonsäure	<i>l</i>	0·74	0·138
Diäthylmalonäthylestersäure	<i>l</i>	0·0231	0·055
Dipropylmalonsäure	<i>l</i>	1·12 ³	0·138

Bernsteinsäuren.

Bernsteinsäure	<i>b</i>	0·00665	0·00646
Äpfelsäure	<i>b</i>	0·0395	0·0345
Weinsäure	<i>b</i>	0·097	0·125
Weinsäure, inactive	<i>b</i>	0·060	0·125
Chlorbernsteinsäure	<i>b</i>	0·28	0·31
Brombernsteinsäure	<i>b</i>	0·28	0·27
Diphenylbernsteinsäuren	<i>b</i>	{ 0·026 0·020? }	0·034
Brenzweinsäure	<i>c, d</i>	0·0086	0·0071
Brombrenzweinsäure	<i>c, d</i>	0·478	0·297
Äthylbernsteinsäure	<i>e, g</i>	0·0085	0·0079
Äthylbrombernsteinsäuren	<i>e, g</i>	{ 0·541 0·423 }	0·324
Propylbernsteinsäure	<i>i, n</i>	0·00886	0·00766
<i>i</i> -Propylbernsteinsäure	<i>k, o</i>	0·0075	0·0081
<i>as</i> -Dimethylbernsteinsäure	<i>f, h</i>	0·0080	0·0065

¹ Skinner, Zeitschr. für physik. Chemie, 29, 164 (1899).² Mittelwert aus den Zahlen von Bethmann und Walden.³ Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, 25, 201 (1898).

Name	Grundlage	Affinitätskonstante	
		gefunden	berechnet
s-Dimethylbernsteinsäuren	<i>g</i>	{ 0.0123 0.0191 }	0.0081
Trimethylbernsteinsäure	<i>m, o</i>	0.0307	0.00683
Tetramethylbernsteinsäure	<i>m</i>	0.0314	0.00517

Glutarsäuren.

Glutarsäure	<i>c</i>	0.00475	0.00508
α -Methylglutarsäure	<i>e, g</i>	0.0053 ¹	0.0055
β -Methylglutarsäure	<i>f</i>	0.0059	0.0057
<i>s</i> - α -Dimethylglutarsäure	<i>n</i>	{ 0.0058 0.0052 ² }	0.0058
<i>s</i> - α -Dimethyl- β -oxyglutarsäure	<i>n</i>	0.0108 ²	0.0133

Fette Tricarbonsäuren und deren Estersäuren.

Tricarballylsäure	<i>c, d</i>	0.022	0.0204
<i>as</i> -Tricarballylmonomethylestersäure	<i>c, d</i>	0.0075 ³	0.0147 ⁴
<i>s</i> -Tricarballylmonomethylestersäure	<i>c</i>	0.00935 ³	0.0120
Citronensäure	<i>c, d</i>	0.082	0.098
Methyltricarballylsäure	<i>e, g</i>	0.032	0.023
Äthyltricarballylsäure	<i>i, l, n</i>	0.032	0.024
Propyltricarballylsäure	<i>e, g</i>	0.031	0.023
<i>i</i> -Propyltricarballylsäure	<i>e, g</i>	0.043	0.023
<i>as</i> - $\alpha\alpha$ -Dimethyltricarballylsäure	<i>k, m, o</i>	0.0318 ³	0.021
$\text{CO}_2\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$. . .	<i>k, o</i>	0.0186? ³	0.0172 ⁴
$\text{CO}_2\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$. . .	<i>k, m</i>	0.00865? ³	0.0098
$\text{CO}_2\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$. . .	<i>m, o</i>	0.0180 ³	0.0150 ⁴
Äthenyltricarbonsäure	<i>b</i>	0.32	0.23
Propenyltricarbonsäure	<i>c, d</i>	0.305	0.252
Butenyltricarbonsäure	<i>e, g</i>	0.307	0.273
<i>i</i> -Butenyltricarbonsäure	<i>f, h</i>	0.334	0.284
$\alpha\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäure	<i>g</i>	0.503	0.284
Äthylmethylcarboxyglutarsäure	<i>g, l</i>	0.974	0.235

Fette Tetracarbonsäuren.

Butantetracarbonsäure	<i>e, g</i>	0.040	0.048
---------------------------------	-------------	-------	-------

¹ Mittelwert der Messungen von Walden und Bethmann.² Szyszowski, Zeitschr. für phys. Chemie, 22, 179, 180 (1897).³ Bone und Sprankling, Chem. Centralblatt, 1902, I, 111.⁴ $f(\text{COOCH}_3, \gamma)$ wurde zu $af(\text{COOH}, \gamma) = 1.78$ angenommen, wo $a = 1.07$.

Name	Grundlage	Affinitätsconstante	
		gefunden	berechnet
Aromatische Säuren.			
Phtalsäure	<i>p</i>	0·121	0·122
Hemipinsäure	<i>p</i>	0·110 ¹	0·124
<i>m</i> -Hemipinsäure	<i>p</i>	0·145	0·070
Chlorphtalsäure	<i>p</i>	2·5 ²	1·5
3, 6-Dichlorphtalsäure	<i>p</i>	3·45	6·95
3-Nitrophtalsäure	<i>p</i>	1·31	6·65
4-Nitrophtalsäure	<i>p</i>	0·77	0·76
4-Oxyphthalsäure	<i>p</i>	0·120	0·118
<i>i</i> -Phtalsäure	<i>p</i>	0·0287	0·0287
Uvitinsäure	<i>p</i>	0·030	0·025 ³
Trimesinsäure	<i>p</i>	< 0·055?	0·103
Terephitalsäure	<i>p</i>	0·015 ⁴	0·031
Bromterephitalsäure	<i>p</i>	0·62	0·41
Nitroterephitalsäure	<i>p</i>	1·87	1·71
Oxyterephitalsäure	<i>p</i>	0·269	0·290

Die Übereinstimmung ist in der Mehrzahl der Fälle genügend, d. h. von demselben Grade, wie sie auch sonst bei derartigen Rechnungen zu sein pflegt. Die Abweichungen sind in diesen Fällen bei Körpern mit offenen Ketten im allgemeinen größer als bei aromatischen Säuren.

Größere Abweichungen (durch fetten Druck der berechneten Zahl hervorgehoben) kommen in folgenden Fällen vor:

1. Bei Körpern, die in stereoisomeren Formen auftreten können. Das war von vornherein nicht anders zu erwarten, da ja derartige Körper bei der Ableitung der Factoren nicht berücksichtigt wurden. Hieher gehören die inactive, nicht spaltbare Weinsäure, eine der beiden Diphénylbernsteinsäuren,

¹ Kirpal, Monatshefte für Chemie, 18, 462 (1897).

² Durch starke Extrapolation erhalten. Die Messungen sind der Annahme einer kleineren Constante nicht im Wege.

³ Wegen der symmetrischen Stellung des Methyls zu den beiden Carboxylen gibt die Multiplication der Constante der *i*-Phtalsäure mit $f(\text{CH}_3, m)$ den richtigen Wert. Daher haben ihn bereits Holleman und de Bruyn richtig errechnet.

⁴ Von Ostwald geschätzt. Der bei der Schätzung betretene Weg ist in diesem Falle wegen der unsymmetrischen Formel der Oxyterephitalsäure nicht zulässig.

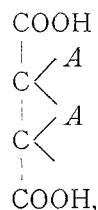
deren Constante übrigens unsicher bestimmt ist, eine der Äthylbrombernsteinsäuren, Brombrenzweinsäure, ferner einige Säuren, die zugleich in die dritte Gruppe gehören (*s*-Dimethylbernsteinsäure, substituierte Tricarballylsäuren). In jenen Fällen, wo zwei Stereoisomere bekannt sind, stimmt eine derselben leidlich mit der Rechnung (Weinsäure, Diphenylbernsteinsäure, Äthylbrombernsteinsäure, *s*-Dimethylbernsteinsäure); bei *s*- α -Dimethylglutarsäure haben beide Formen wenig verschiedene und mit der Rechnung gut stimmende Constanten.

Die berechneten Werte sind bei den Weinsäuren und Diphenylbernsteinsäuren zu groß, in den anderen Fällen stärkerer Abweichung zu klein.

2. Bei Säuren, in denen *zwei* Carboxyle an *einem* Kohlenstoffatom sitzen, welches außerdem mit einem stark negativierenden Substituenten verbunden ist oder gar kein Wasserstoffatom trägt. Hieher gehören Tartronsäure, Chlormalonsäure, Diäthylmalonsäure, Dipropylmalonsäure, $\alpha\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäure, Äthylmethylcarboxyglutarsäure. Dimethylmalonsäure gibt jedoch keine erhebliche Abweichung, Äthylmethylmalonsäure bereits eine größere, aber immerhin noch mäßige.

Bei stark negativierenden Substituenten (Tartronsäure, Chlormalonsäure) ist der berechnete Wert zu groß, bei der Gruppe $C(COOH)\begin{array}{c} C \\ \diagup \\ A \\ \diagdown \\ C \end{array}$ zu klein. Die Estersäure der Diäthylmalonsäure zeigt eine viel kleinere (überdies im entgegengesetzten Sinne liegende) Abweichung als die freie Säure.

3. Bei Abkömmlingen der Bernsteinsäure von der Formel



wo *A* Alkyle oder substituierte Alkyle, aber nicht Carboxyl bedeutet.

Hieher gehören *s*-Dimethylbernsteinsäure, Tri- und Tetramethylbernsteinsäure,¹ *i*-Propyltricarballylsäure, in geringerem Grade auch Methyl-, Äthyl-, Propyl- und *as-αα*-Dimethyltricarballylsäure. Von den möglichen Estersäuren der *s-αα*-Dimethyltricarballylsäure gehören zwei nicht zu dieser Gruppe; aber die dritte gehört in diese Gruppe. Sie scheint keine große Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung zu geben. Auch die Butantetracarbonsäure zeigt Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, obwohl sie in diese Gruppe gehört.

In allen hieher gehörigen Fällen mit größeren Abweichungen sind die berechneten Constanten zu klein, ebenso wie bei den dialkylierten Malonsäuren (die keine große Abweichung gebende Dimethylmalonsäure ausgenommen).

Die Abweichungen werden umso größer, je mehr Wasserstoffe in der C_2H_4 -Gruppe der Bernsteinsäure durch Alkyle ersetzt sind. In diesen Fällen sind offenbar die Factoren für Alkyle, welche aus Fettsäuren abgeleitet sind, nicht anwendbar. Bei der Essigsäure drückt die Einführung von drei Methylen die Affinitätsconstante stark herab, ebenso bei der Malonsäure die Einführung von zwei Methylen; bei der Bernsteinsäure dagegen erhöht die Einführung von zwei oder mehr Methylen die Constante, ebenso bei der Malonsäure die Einführung von zwei Äthylen oder Propylen. Ebenso zeigt sich eine Abweichung darin, dass Äthyldimethylessigsäure eine ähnliche Constante hat wie Trimethylessigsäure, Äthylmethylmalonsäure dagegen eine erheblich größere als Dimethylmalonsäure. Nur die freien Dicarbonsäuren zeigen dieses von den Fettsäuren abweichende Verhalten; ihre Estersäuren verhalten sich im selben Sinne wie die Fettsäuren.

4 Bei *as*-Tricarballylmonomethylestersäure. In diesem Falle ist bei jener Estersäure, welche nach der Theorie die größere Affinitätsconstante haben sollte, die kleinere gefunden worden. Die Formeln der Estersäuren sind jedoch chemisch ziemlich gut begründet. Eine Aufklärung dieses Widerspruches bleibt abzuwarten.

¹ Andere hiehergehörige Säuren finden sich bei Bone und Sprankling, Chem. Centralblatt, 1900, II, 1200.

5. Bei aromatischen Säuren mit 1:2:6-Stellung (3-Nitrophthalsäure, 3,6-Dichlorphthalsäure, vielleicht auch Chlorphthalsäure). Keine erhebliche Abweichung trotz der Stellung 1:2:6 tritt auf bei Hemipinsäure; das gleiche wurde bereits für die β -Hemipinestersäuren hervorgehoben. Sind also die beiden Orthostellungen durch Carboxyl (oder alkyliertes Carboxyl) und Methoxyl besetzt, so tritt kein großer Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung auf.

Die berechneten Werte sind bei der Chlorphthalsäure zu klein, dagegen in den völlig sichergestellten Fällen (3,6-Dichlorphthalsäure, 3-Nitrophthalsäure) zu groß. Auch hier wird also die negativierende Wirkung der Substituenten durch die doppelte Orthostellung nicht vermehrt, sondern geschwächt, gerade so, wie bei den Estersäuren der genannten Dicarbonsäuren, sowie bei der 2-Oxy-6-Methylbenzoësäure.

6. Bei der *m*-Hemipinsäure. Der Fall steht vereinzelt da und ist insbesondere darum auffällig, weil *m*-Hemipinsäure wider Erwarten stärker ist als Hemipinsäure. Der berechnete Wert ist zu klein.

7. Bei der Trimesinsäure. Auch für diesen Fall weiß ich vorläufig keine Analogie. Die berechnete Constante ist zu groß. Die Trimesinsäure ist in der Tabelle die einzige aromatische Tricarbonsäure. Ob aber der Charakter der Säure als Tricarbonsäure mit der Abweichung in Zusammenhang steht, ist sehr zweifelhaft, da fette Tri- und Tetracarbonsäuren keine großen Abweichungen gaben, außer in Fällen, wo die Abweichungen auch bei ähnlich gebauten Dicarbonsäuren auftreten.

Die unter 6 und 7 aufgeführten Fälle scheinen zu beweisen, dass die Abweichungen bei Benzolderivaten nicht immer auf die Stellungen 1:2:6 und 1:2:3 beschränkt sind.

Das vorliegende Zahlenmaterial zeigt deutlich, dass die Affinitätsconstanten von Polycarbonsäuren annähernd als Summen der Affinitätsconstanten der einzelnen Carboxyle berechnet werden können, gewisse Fälle ausgenommen, wo noch nicht durch Zahlen ausgedrückte Constitutionseinflüsse in Frage kommen. Man überzeugt sich leicht, dass ein Versuch,

die Affinitätsconstanten der Dicarbonsäuren aus denen der Monocarbonsäuren lediglich durch Einführung eines Factors für das zweite Carboxyl zu berechnen, durchaus unbefriedigende Ergebnisse an den Tag fördern würde.

Das Verhältnis der Constanten von Bernsteinsäure und Propionsäure ist 4·96, von Äpfelsäure und Milchsäure 2·86, von Äpfelsäure und β -Oxypropionsäure 12·7. Die Constante der Brombernsteinsäure verhält sich zu denen der α - und β -Brompropionsäure wie 2·6, beziehungsweise 29.

Diese Schwankungen des Factors für den Einfluss des zweiten Carboxyls sind sofort verständlich, wenn man bedenkt, dass die Constante einer Bernsteinsäure von der Formel $\text{COOH}-\text{CH}_M-\text{CH}_2-\text{COOH}$ gegeben ist durch den Ausdruck $K_1 = K[f(M, \alpha) + f(M, \beta)]f(\text{COOH}, \beta)$, die der substituierten Propionsäuren durch $K_2 = Kf(M, \alpha)$ und $K_3 = Kf(M, \beta)$, wo K die Constante der Propionsäure bedeutet.

Ist $f(M, \alpha)$ gegen $f(M, \beta)$ sehr groß, wie es der Fall ist, wenn M Brom bedeutet, so ist annähernd $\frac{K_1}{K_2} = f(\text{COOH}, \beta)$, dagegen $\frac{K_1}{K_3} = \frac{f(M, \alpha)}{f(M, \beta)} f(\text{COOH}, \beta)$. Die obigen Zahlen entsprechen ungefähr diesen Gleichungen.

Ist dagegen M Wasserstoff, so ist $f(M, \alpha) = f(M, \beta) = 1$ und $\frac{K_1}{K_2} = 2f(\text{COOH}, \beta)$, welche Gleichung im vorstehenden zur Berechnung der $f(\text{COOH})$ aus symmetrischen Dicarbonsäuren benutzt wurde. Auch unsymmetrische Dicarbonsäuren können zur Berechnung der $f(\text{COOH})$ benutzt werden, wenn beide dazugehörigen Monocarbonsäuren bekannt sind. Zum Beispiel ergibt sich aus obigen Gleichungen für monosubstituierte Bernsteinsäuren $f(\text{COOH}, \beta) = \frac{K_1}{K_2 + K_3}$.

In jenen Fällen, wo die hier gegebene Berechnung der Constanten mehrbasischer Säuren nicht stimmt, existiert ebenso wenig ein constantes Verhältnis zwischen den Affinitätsconstanten von Dicarbonsäuren mit gleicher Stellung der Carboxyle und den Constanten der dazugehörigen Monocarbonsäuren. Man hat beispielsweise die Verhältnisse Malonsäure:

Essigsäure 91, Dimethylmalonsäure: α -Buttersäure 53, Diäthylmalonsäure: Diäthylessigsäure 364.

Man kann daher wohl sagen, dass die Berechnung der Affinitätsconstanten mehrbasischer Säuren als Summe der Affinitätsconstanten der einzelnen sauren Gruppen im ganzen sachgemäß ist, und kann hierin eine experimentelle Bestätigung der von mir gegebenen Betrachtungen über die einbasierte Dissociation mehrbasischer Säuren erblicken.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Zusammenstellung der Factoren gegeben, welche in jenen gesättigten Säuren der Fettreihe, bei welchen Stereoisomerie nicht in Betracht kommt, und in aromatischen Säuren den Einfluss der Substituenten auf die Affinitätsconstanten ausdrücken. Die Factoren für Halogene nehmen in der Regel vom Chlor zum Jod ab.

2. In der Fettreihe nehmen die Factoren für den Einfluss negativierender Substituenten mit steigender Zahl der zwischen das Carboxyl und den Substituenten eingeschobenen Kohlenstoffatome erst rasch, dann langsam ab; von der δ -Stellung an sind die Änderungen nur noch gering. Hiernach ist die Anschauung zu modifizieren, dass die γ - und δ -Stellung dem Carboxyl räumlich besonders nahe stehe.

3. Der Einfluss von Alkyl in α -Stellung wird je nach der Constitution durch drei verschiedene Factoren ausgedrückt. Von der β -Stellung an befolgen die Alkyle die unter 2. mitgetheilte Regel; der negativierende Einfluss geht in diesem Falle mit steigender Entfernung vom Carboxyl in einen positivierenden über.

4. Folgende Affinitätsconstanten wurden aus Beobachtungen von Lichty berechnet: γ -Brombuttersäure 0.00262, γ -Jodbuttersäure 0.00228, δ -Bromvaleriansäure 0.00191, δ -Jodvaleriansäure 0.00171.

5. Aus den Messungen an Estersäuren wurden die Factoren für alkylierte Carboxyle abgeleitet.

6. Mit Hilfe der unter 1. erwähnten Factoren wurden die Affinitätsconstanten von Estersäuren und Oxytoluylsäuren berechnet und mit den beobachteten verglichen.

7. Es wird gezeigt, dass die Affinitätsconstanten mehrbasischer Säuren als Summen der den einzelnen elektrolytisch dissociirbaren Gruppen zukommenden Affinitätsconstanten zu berechnen sind. Ferner werden die Factoren für Carboxyl als Substituent in Carbonsäuren der Fettreihe, bei welchen weder Doppelbindung, noch Stereoisomerie vorkommt, sowie in aromatischen Säuren berechnet. Mit Hilfe dieser Factoren wird für eine größere Anzahl von zwei- und mehrbasischen Carbonsäuren ein Vergleich der gefundenen mit den berechneten Affinitätscoefficienten durchgeführt.

8. Größere Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Affinitätsconstanten wurden bisher (abgesehen von Säuren mit Doppelbindung, Stereoisomeren, und vereinzelten, nicht völlig klargestellten Fällen) gefunden:

- α) Bei Säuren, in denen zwei Carboxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, wenn letzteres außerdem mit einem stark negativierenden Substituenten verbunden ist oder gar kein Wasserstoffatom trägt;
- β) bei Säuren, welche aus der Bernsteinsäure durch Substitution von mindestens je einem Wasserstoff jeder CH_2 -Gruppe der Bernsteinsäure durch Alkyle oder substituierte Alkyle abgeleitet werden können;
- γ) bei aromatischen Säuren mit den Stellungen 1:2:6 oder 1:2:3 (Carboxyl in 1), in letzterem Falle jedoch, soweit bis jetzt bekannt, nur, wenn in 2 die Nitrogruppe oder alkyliertes Carboxyl steht; doch ist auch je ein Fall von Abweichungen bei den Stellungen 1:3:4 und 1:3:5 bekannt.

9. Die doppelte Orthosubstitution in aromatischen Säuren bewirkt nicht selten eine Schwächung der negativierenden Wirkung der einzelnen Substituenten.
