nen Inaktivierungsquerschnitts $\sigma(T)$ mit den geometrischen Abmessungen der Phagen-DNS gezogen werden (vgl. Tab. 1 letzte Spalte). Bei einem Energieaufwand von 60 eV pro Ionenpaar²¹ berechnet man aus unseren Versuchen im Mittel 5 Primärionisationen für die Φ X-DNS und 15 für die T1-DNS pro Protonendurchgang. Die bei Zimmertemperatur mit Protonen gemessenen Inaktivierungsquerschnitte von Φ X-174 liegen nach der Korrektur auf die endliche Ionisierungsdichte zufällig nahe am Wert für den mittleren geometrischen DNS-Querschnitt, während für T1 die Inaktivierungsquerschnitte deutlich unter den geometrischen Querschnitten liegen. Dies bedeutet, daß beim Φ X-174 nahezu jeder Protonendurchgang inaktivierend wirkt⁷, während beim T1-Phagen in der Hälfte aller Fälle 15

Primärionisationen ohne schädliche Wirkung bleiben. Übertragen wir unsere bei dem Vergleich der Gammamessungen gefundene Zahl für die Wahrscheinlichkeit einer Reparatur bei T1 auf die vorliegenden Experimente mit Protonen. Unter den sicher sehr vereinfachenden Annahmen, daß 1. jede Primärionisation einen „Schaden“ erzeugt, daß 2. die Reparaturvorgänge unabhängig voneinander vor sich gehen und daß 3. die Wahrscheinlichkeit der Reparatur eines Schadens 95% beträgt, so werden 15 Schäden mit einer Wahrscheinlichkeit von $(95\%)^{15} \cong 46\%$ repariert. Der mit Protonen gemessene Inaktivierungsquerschnitt sollte folglich etwa 54% des geometrischen Querschnitts erreichen.

Wir danken Fräulein E. PIETSCH, Herrn Dr. JUNG und Herrn Priv. Doz. Dr. HOTZ für zahlreiche nützliche Ratschläge und Unterstützung bei der mikrobiologischen Technik, sowie Herrn KINDERMANN für die Durchführung der Bestrahlungen.

²¹ A. M. RAUTH and F. HUTCHINSON, in: Biological Effects of Ionizing Radiation at the Molecular Level, p. 25, IAEA, Wien 1962.

Analyse der cyclischen Carbonsäure-Dimerisation in Benzol

KURT PALM

Physikalisch-chemisches Laboratorium an der Medizinischen Klinik
der Medizinischen Akademie Erfurt

(Z. Naturforsch. 22 b, 57—65 [1967]; eingegangen am 29. Juli 1966)

Die Substituenten-Abhängigkeit des Dimerisations-Gleichgewichtes von Benzoesäuren und von aliphatischen Carbonsäuren in Benzol wird mittels thermodynamischer Daten (σ_{dim} , ΔU_{dim} , ΔS_{dim}) charakterisiert. Sich ergebende Zusammenhänge mit der Protonendissoziation (σ_{diss}) der Säuren in Wasser und mit ihrer Ionenpaarbildung (σ_{ass}) mit Diphenylguanidin in Benzol sowie mit den in Tetrachlorkohlenstoff gemessenen infraroten Frequenzlagen ($\nu_{\text{OH mon}}$, $\nu_{\text{CO mon, dim}}$) weisen darauf hin, daß primär die substitutionsvariable Protonendonator-Fähigkeit der Hydroxylgruppe mit ihrer Solvations-Wechselwirkung und sekundär der substitutionsveränderte Carbonylakzeptor den Grad der Dimerisation in Benzol bestimmen.

Biochemische und molekularbiologische Vorgänge sowie die Molekülstruktur der Nucleinsäuren und Proteine enthalten Wasserstoffbrückenbindungen als strukturbildendes Element. Fortschritte auf diesen Gebieten sind daher mit der Aufklärung von Feinheiten der Wasserstoffbrückenbindung verbunden¹. Hierzu ist die quantitative Analyse ihrer Struktur und Bindungsenergie an einfachen Systemen mittels experimenteller Methoden unerlässlich. Deshalb wurde die intermolekulare Wechselwirkung an Carbonsäuren, bei denen die Zusammenlagerung zweier

Säuremoleküle über zwei Wasserstoffbrücken zum dimeren Ring gegenüber höherzahligen Assoziaten und gegenüber anderen über Wasserstoffbrücken assoziierenden Stoffen wie Wasser, Alkohole, Phenole stabilisiert ist^{2a}, in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel studiert. In dieser Arbeit werden aus thermodynamischen und aus IR-spektroskopischen Messungen gewonnene Ergebnisse zusammenfassend dargestellt und auf der Grundlage der Protonendonator-Protonenakzeptor-Wechselwirkung gedeutet.

¹ M. EIGEN, Naturwissenschaften 50, 426 [1963].

² H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1963, a) S. 678, b) S. 602.

1. Thermodynamische Parameter

a) Carbonsäure-Dimerisation in Benzol

Durch Anwendung von Methoden der Kryoskopie, der Ebullioskopie, der isothermen Destillation, der IR-Spektroskopie, der Dielektrik und der Verteilung ergeben sich nach $2(\text{RCOOH}) \rightleftharpoons (\text{RCOOH})_2$ und $K_{\text{dim}} = [(\text{RCOOH})_2]/[\text{RCOOH}]^2$ Dimerisationskonstanten und aus ihrer Temperaturabhängigkeit Dimerisations-Energiewerte. Wegen

$$K_{\text{dim}} = \exp(-\Delta F/RT) \text{ und } \Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

ist auch die freie Energie und die Entropie der Komplexbildung in Lösung berechenbar^{3, 4}.

Für einige Carbonsäuren in benzolischer Lösung stehen nunmehr zahlreiche Werte zur Verfügung. Diese auf molale oder molare Einheiten bezogenen Daten (Konzentrationsbereich 0,002–0,2 Mol/l) wurden auf Molenbrüche umgerechnet und K_{dim} bzw. ΔU durch Auftragung ($\log K_{\text{dim}}$ über $1/T$) aller Werte neu ermittelt (Tab. 1). Am zuverlässigsten dürften die Daten der ausführlich untersuchten Benzoesäuren (Tab. 1, Nr. 1–9) sein, für die mittlere Fehler von $\log K_{\text{dim}} \pm 2\%$, $\Delta U \pm 4\%$, $\Delta S \pm 7\%$ angegeben werden. Weniger genau sind die Werte der aliphatischen Säuren (Nr. 15–22). Die vorhandenen Daten der niederen Fettsäuren (Nr. 10 bis 14) sind nur bedingt verwertbar, da die Hydratation bei Verteilungsmessungen⁵ (vgl. Abb. 3) sowie Anteile höherzähliger Assoziate in die Werte eingehen.

Die Energiewerte sprechen für die cyclische Dimerisation als Hauptassoziationsprozeß, da für die H-Bindung vom $\text{C}=\text{O} \dots \text{OH}$ Typ im unpolaren Lösungsmittel Werte zwischen -4 bis -6 kcal/Mol gelten²³. Die kleinen $\Delta(F, U, S)$ -Beträge bei *o*-Methoxybenzoesäure sind durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung bedingt^{11, 35}. Bezüglich des Substituenteneinflusses zeigt Abb. 1, daß bei den Benzoesäuren die freie Energie wesentlich vom Substitutionsort $|\Delta F_{\text{Bz,p}}| > |\Delta F_{\text{m}}| > |\Delta F_{\text{o}}|$ bestimmt wird. Die Substitution beeinflusst Energie und Entro-

Abb. 1. Entropieänderung $T \Delta S$ in Abhängigkeit von der Dimerisationsenergie ΔU bei Carbonsäuren in Benzol; Parameter freie Energie ΔF , Bezugstemperatur 25°C . $\odot$ Benzoesäure, $\odot$ *ortho*-, $\bullet$ *meta*-, $\bullet$ *para*-substituierte Derivate, $\oplus$ aliphatische Säuren.

pie, woraus eine funktionelle Abhängigkeit – größere Energieabgabe geht größerer Entropieabnahme bei der Komplexbildung parallel – resultiert, in die sich auch die aliphatischen Säuren einordnen. Zeigen dabei die Daten etwa für *o*-Fluorbenzoesäure bei annähernd gleichem ΔF -Wert eine stärkere Bindung und eine geordnetere Konfiguration des Komplexes an, so behindert die Unsicherheit der Solvationsanteile $(\Delta U, \Delta S)_{\text{exp}} = (\Delta U, \Delta S) + [2(\Delta U, \Delta S)_{\text{mon}} - (\Delta U, \Delta S)_{\text{dim}}]_{\text{solv}}$ die quantitative Deutung. Am stärksten wirkt die Solvation der monomeren Säuremoleküle auf die experimentellen Werte, so daß beispielsweise ΔU_{exp} in Lösung weniger negativ ausfällt als in der Gasphase. An Benzoesäure* wurden für ΔU_{exp} im Dampfzustand $-13,5$ kcal/Mol¹², in Tetrachlorkohlenstoff $-11,3$ kcal/Mol¹², in Chloroform $-9,4$ kcal/Mol²⁴ und in Benzol $-8,66$ kcal/Mol bestimmt, wovon in Benzol ca. $+6,0$ kcal/2Mol Monomere bzw. ca. $-1,2$ kcal/Mol Dimere für die Solvation der Carboxygruppen aufgebracht werden²⁵. Meist fehlen jedoch Bezugswerte vom Gaszustand, weshalb die Charakterisierung der Substituenten-Abhängigkeit der Dimerisa-

³ F. J. C. ROSSOTTI u. H. ROSSOTTI, The Determination of Stability Constants, Academic Press, New York 1961.

⁴ H. L. SCHLÄFER, Komplexbildung in Lösung, Springer-Verlag, Berlin 1961.

⁵ S. D. CHRISTIAN, H. E. AFFSPRUNG u. S. A. TAYLOR, J. phys. Chem. **67**, 187 [1963].

²³ G. C. PIMENTEL u. A. L. MCCLELLAN, The Hydrogen Bond, Reinhold Publ. Corp., New York 1960.

* G. ALLEN, J. G. WATKINSON u. K. H. WEBB, Spectrochim. Acta [London] **22**, 807 [1966], weisen an IR-spektroskopisch ermittelten thermodynamischen Werten für die Dimerisation der Benzoesäure in Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und der Gasphase die gleiche Lösungsmitelabhängigkeit nach.

²⁴ W. MAIER, J. Chim. physique **61**, 239 [1964].

²⁵ M. DAVIES u. J. J. JONES, Trans. Faraday Soc. **50**, 1042 [1954].

	σ_{diss}	Lit.	σ_{ass}^{35}	$\log K_{\text{dim}}$	σ_{dim}	$-\Delta F$ [kcal]	$-\Delta U$ [kcal]	$-\Delta S$ [cal] [grd]	Lit.
1 Benzoesäure	0	6, 26–30	0	3,845	0	5,25	8,66	11,5	6–13, 16, 17
2 o-Methyl-	0,26	6, 30	–0,32	3,648	–0,197	4,98	9,24	14,6	9, 15, 16
m-Methyl-	–0,07	6, 26, 30	–0,13	3,919	0,074	5,35	9,93	15,4	9, 15, 16
p-Methyl-	–0,16	6, 26, 30	–0,23	4,267	0,422	5,82	10,57	15,9	6, 9
3 o-Fluor-	0,93	27	0,51	3,736	–0,109	5,10	10,59	18,4	9–11, 14
m-Fluor-	0,33	27	0,68	3,708	–0,137	5,06	8,85	12,7	11, 14
p-Fluor-	0,06	27	0,35	3,806	–0,039	5,19	9,03	12,9	11, 14
4 o-Chlor-	1,21	28, 30	0,82	3,443	–0,402	4,69	8,32	12,2	6, 9–12, 17
m-Chlor-	0,37	28, 30	0,80	3,674	–0,171	5,01	9,21	14,1	11
p-Chlor-	0,23	27, 28, 30	0,56	3,833	–0,012	5,23	9,24	13,5	11
5 o-Brom-	1,36	27, 28, 30	0,91	3,459	–0,386	4,72	8,55	12,5	7, 9–11
m-Brom-	0,39	28, 30	0,80	3,661	–0,184	4,99	9,26	14,3	11
p-Brom-	0,23	26, 30	0,60	3,806	–0,039	5,19	9,22	13,5	11
6 o-Jod-	1,31	27, 30	0,96	3,473	–0,372	4,74	9,10	14,6	9–11
m-Jod-	0,35	6, 26	0,79	3,711	–0,134	5,06	9,53	15,0	6, 11
p-Jod-	0,22	31	0,59	3,799	–0,046	5,18	9,63	14,9	11
7 o-Oxy-	1,16	28, 30	2,19	3,702 *	–0,047 *				12
m-Oxy-	0,10	27, 28, 30	0,09						
p-Oxy-	–0,36	27, 28, 30	–0,32						
8 o-Methoxy-	0,11	27, 30	–1,56	1,623	–2,222	2,21	2,06	0,0	9, 11
m-Methoxy-	0,11	27	0,12						
p-Methoxy-	–0,27	27	–0,34	3,790	–0,055	5,17	8,75	12,0	6, 9
9 o-Nitro-	1,77	28, 30	2,18	2,954	–0,891	4,03	8,01	13,4	9, 11
m-Nitro-	0,71	26, 27, 28	1,56						
p-Nitro-	0,78	26, 27, 28	1,54						
10 Ameisensäure	0,45	6, 32, 33		3,149 *	–0,599 *				13
11 Essigsäure	–0,55	29, 33		3,230	–0,615	4,41	9,10	15,7	13, 18–20
12 Propionsäure	–0,67	33		3,204	–0,641	4,37	9,28	16,5	13, 19, 21
13 trans-Croton-	–0,24	6, 27		3,887 *	0,138 *				15
14 n-Buttersäure	–0,62	33		3,678 *	–0,071 *				13
15 Chloroessig-	1,38	6, 27		3,114	–0,731	4,25	7,26	10,1	13, 19, 20
16 Phenylessig-	–0,11	27, 29		3,644	–0,201	4,97	10,12	17,3	9, 15, 17, 20, 22
17 Trimethylessig-	–0,84	6, 27		3,935	0,090	5,37			9, 13
18 Cyclohexanecarbon-	–0,67	27		3,813	–0,032	5,20	8,65	11,6	12, 22
19 Phenylpropion-	1,97	27		2,971	–0,874	4,05	8,94	16,4	6, 7, 9, 20
20 trans-Zimtsäure	–0,22	27		3,732	–0,113	5,10	12,10	23,5	7, 9, 15, 20
21 Hydrozimtsäure	–0,48	27, 29		3,634	–0,211	4,96	8,90	13,2	7, 9, 15, 20
22 Stearinsäure	–0,76	27		3,806	–0,039	5,20	10,75	18,6	9, 15, 17, 20

Tab. 1. Thermodynamische Parameter der Carbonsäure-Dimerisation in Benzol in Relation zur Säuredissoziation in Wasser und zur Ionenpaarbildung mit Diphenylguanidin in Benzol (Bezugstemperatur 25 °C bzw. *30 °C).

- ⁶ G. ALLEN u. E. F. CALDIN, Trans. Faraday Soc. **49**, 895 [1953]; Chem. Reviews **7**, 255 [1953].
- ⁷ B. BARTON u. C. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4561 [1951].
- ⁸ C. R. BURY u. H. O. JENKINS, J. chem. Soc. [London] **1934**, 688.
- ⁹ H. DUNKEN u. G. RUDAKOFF, Z. Chem. **1**, 26, 54 [1961].
- ¹⁰ H. DUNKEN u. K. PALM, Z. Chem. **1**, 53 [1961].
- ¹¹ H. DUNKEN u. G. JÄGER, Z. Chem. **3**, 432 [1963].
- ¹² H. DUNKEN u. Mitarb., unveröffentlichte Meßwerte [1959 bis 1963].
- ¹³ H. A. POHL, M. E. HOBBS u. P. M. GROSS, J. chem. Physics **9**, 408 [1941].
- ¹⁴ A. A. MARYOTT, M. E. HOBBS u. P. M. GROSS, J. chem. Physics **2**, 415 [1941].
- ¹⁵ A. A. MARYOTT, M. E. HOBBS u. P. M. GROSS, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1671 [1949].
- ¹⁶ F. T. WALL u. F. W. BANES, J. Amer. chem. Soc. **67**, 898 [1945].
- ¹⁷ K. L. WOLF u. G. METZGER, Liebigs Ann. Chem. **563**, 157 [1948].
- ¹⁸ M. DAVIES u. D. M. L. GRIFFITHS, Z. physik. Chem. N. F. **2**, 353 [1954].
- ¹⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Eigenschaften der Materie **Bd. II/2**, 893 [1960].
- ²⁰ K. PALM, unveröffentlichte Meßwerte.
- ²¹ E. A. MOELWYN-HUGHES, D. PATNAUK, M. DAVIES u. P. O. JONES, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1249.
- ²² J. PIROTTE, Mémoire de licence, Univ. Brüssel 1947/48.
- ²³ G. BRIEGLEB u. A. BIEBER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **55**, 250 [1951].
- ²⁴ J. F. J. DIPPY, Chem. Reviews **25**, 151, 206 [1939].
- ²⁵ J. F. J. DIPPY u. E. A. HUGHES, Tetrahedron [London] **19**, 1527 [1963].
- ²⁶ E. J. KING u. J. E. PRUE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 275.
- ²⁷ M. L. JOSIEN, M. D. PELTIER u. A. PICHEVIN, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **250**, 1643 [1960].
- ²⁸ J. M. VANDENBELT, C. HENRICH u. S. G. VAN DER BERG, Analytic. Chem. **25**, 726 [1954].
- ²⁹ R. P. BELL u. W. B. MILLER, Trans. Faraday Soc. **59**, 1147 [1963].
- ³⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Eigenschaften der Materie **Bd. II/7a**, 847 [1960].

tion derzeit auf die qualitative Interpretation der in Lösung ermittelten Werte bei Berücksichtigung von induktiven-, mesomeren-, sterischen- und Solvations-effekten beschränkt bleibt. Auf dieser Grundlage lassen sich Deutungen für jede Säure finden^{11,35}. Dementsprechend ist ein Vergleich der Dimerisation in Benzol mit der Säuredissoziation in Wasser bzw. mit der Ionenassoziation in Benzol sinnvoll.

b) Säuredissoziation in Wasser

Trotz Unzulänglichkeiten^{2b, 26} stellen die Dissoziationskonstanten der Säuren $K_{\text{diss}} (\text{Mol/l}) = [\text{X}^\ominus] \cdot [\text{H}_3\text{O}^\oplus] / [\text{XH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ ein bequemes Mittel zur Kennzeichnung der Strukturabhängigkeit der Protonendonator-Fähigkeit der monomeren Säuremoleküle dar. In Tab. 1 wurden neuere Werte und durch Extrapolation auf extreme Verdünnung gewonnene Konstanten bevorzugt aufgenommen. Dimerisationsanteile in K_{diss} sind deshalb vernachlässigbar³⁴.

c) Ionenpaarbildung mit 1.3-Diphenylguanidin in Benzol

Für die Assoziation substituierter Benzoesäuren mit der Vergleichsbasis 1.3-Diphenylguanidin in Benzol bei 25 °C ermittelten DAVIS, HETZER³⁵ Gleich-

Abb. 2. Parallelität zwischen Protonendissoziation in Wasser (σ_{diss}) und Assoziation mit 1.3-Diphenylguanidin in Benzol (σ_{ass}) bei substituierten Benzoesäuren³⁵.

³⁴ A. KATCHALSKY, H. EISENBERG u. S. LIFSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5889 [1951].

³⁵ M. M. DAVIS u. H. B. HETZER, J. Res. nat. Bur. Standards, A **60**, 569 [1958].

³⁶ M. M. DAVIS u. H. B. HETZER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4247 [1954].

* Die log K-Werte einschließlich der Konstanten der aliphatischen Säuren sind auf den jeweiligen Benzoesäurestandard bezogen:

gewichtskonstanten K_{ass} . Der Assoziationsvorgang wird entsprechend $\text{Y} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{YH}^\oplus \dots \text{X}^\ominus$, $K_{\text{ass}} (\text{l/Mol}) = [\text{YH}^\oplus \dots \text{X}^\ominus] / [\text{Y}] \cdot [\text{HX}]$ aufgefaßt als partieller Protonenübergang von der Säure $\text{X}-\text{H}$ zur Base Y unter Bildung Wasserstoffbrücken-gebundener Ionenpaare³⁶. Zwischen K_{ass} und den ionischen Dissoziationskonstanten der Säuren in Wasser wurde enge Parallelität gefunden, wobei die lineare Abhängigkeit bei *o*-Substitution gegenüber der *m*- bzw. *p*-Substitution differiert (Abb. 2).

d) Der Zusammenhang zwischen σ_{dim} , σ_{diss} , σ_{ass} *

Die (σ_{diss} , σ_{dim})-Auftragung (Abb. 3) macht den mehrfach erwähnten Zusammenhang^{6, 35, 15} der freien Energie von Protonendissoziation und Doppelmolekülbildung deutlich: erleichterter Protonen-

Abb. 3. Zusammenhang zwischen Protonendissoziation in Wasser (σ_{diss}) und Dimerisation in Benzol (σ_{dim}) bei Carbonsäuren. Bezugstemperatur 25 °C bzw. *30 °C. Vergleichsweise wurden a) für Essigsäure die aus Verteilungsmessungen unter Berücksichtigung der Monomerhydratation⁵, b) IR-spektroskopisch ermittelte⁵⁰, c) für Essigsäure und Propionsäure aus dielektrischen Messungen gewonnene Dimerisationskonstanten¹³ und d) der aus l. c.¹⁰ stammende Wert für *o*-Fluorbenzoesäure eingetragen.

dissoziation in wässriger Lösung steht abnehmende Dimerisation in Benzol gegenüber. Auch die gesättigten Säuren zeigen abgegrenzt von den Benzoesäuren dieses Verhalten. Andererseits folgt aus der (σ_{diss} , σ_{ass})-Auftragung (Abb. 2), daß erleichterter

$$\sigma_{\text{dim}} \equiv \log (K_{\text{S}} / K_{\text{Bz}})_{\text{dim}}$$

Dimerisationskonstante der substituierten Säure/Benzoesäure in Benzol bei 25 °C.

$$\sigma_{\text{ass}} \equiv \log (K_{\text{S}} / K_{\text{Bz}})_{\text{ass}}$$

Assoziationskonstante der substituierten Säure/Benzoesäure in Benzol bei 25 °C.

$$\sigma_{\text{diss}} \equiv \log (K_{\text{S}} / K_{\text{Bz}})_{\text{diss}}$$

Dissoziationskonstante der substituierten Säure/Benzoesäure in Benzol bei 25 °C.

Protonendissoziation in wäßriger Lösung eine leichtere Bildung Wasserstoffbrücken-gebundener Ionenpaare bei der Assoziation mit der Vergleichsbasis in Benzol parallel geht.

Dieses Verhalten der Säuremoleküle ist in der Kopplung der intra $\rightarrow$ intermolekularen Wechselwirkung begründet. Dem Protonendonator (Säure) bietet sich als dominierender Protonenakzeptor das Lösungsmittel (bei der Dissoziation in Wasser), die Base (bei der Assoziation mit Diphenylguanidin in Benzol) und die Säure selbst (bei der Dimerisation in Benzol) an. In den ersten beiden Fällen bestimmen substitutionsbedingte intramolekulare Ladungsverschiebungen über die veränderte Protonendonator-Fähigkeit, bei der Dimerisation dagegen über die veränderte Protonendonator- und Protonenakzeptor-Fähigkeit der Säuren den Grad der intermolekularen Wechselwirkung. Dabei steht dem durch Substituenten-Variation beeinflussbaren Donator in den ersten beiden Fällen ein Protonenakzeptor von konstanter, abgestufter Stärke (Wasser, Base und auch Benzol), bei der Dimerisation jedoch auch ein mit der Substitution sich ändernder Protonenakzeptor gegenüber. Trotzdem nun Substitution die Carbonyl- und die Hydroxylgruppe im monomeren Molekül hinsichtlich ihrer intermolekularen Wechselwirkungsfähigkeit entgegengesetzt beeinflusst, indem etwa $-I$, $-M$ -Substitution Positivierung der Hydroxylgruppe und Elektronendichte-Abnahme am Carbonylakzeptor bewirkt, resultiert für beide Pole die gleiche Dimerisations-Tendenz in Benzol, da sowohl die verringerte Protonenakzeptor-Fähigkeit der Carbonylgruppe als auch die infolge Positivierung der Hydroxylgruppe verstärkte Solvation zu abnehmender Dimerisation führen. Dieser Umstand läßt sich an infraroten Absorptionen der Säuren präzisieren.

2. Die infraroten ν_{OH} - und ν_{CO} -Frequenzlagen der Säuren

An den Säuren wurde die Variabilität der ν_{CO} -, ν_{OH} -Frequenz gegenüber Substitution und die der ν_{CO} -Frequenz gegenüber Dimerisation untersucht. Da die Frequenzen in komplexer Weise vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff abhängen (Carbonsäuren³⁷⁻³⁹), wurden vergleichbare Bedingun-

gen gewählt: Tetrachlorkohlenstoff (unpolar, kein Protonenakzeptor³⁷) und teilweise Benzol (unpolar, schwacher Protonenakzeptor³⁷) als Lösungsmittel, Konzentrationen um 10^{-3} Mol/l, Temperatur $30 \pm 5^\circ\text{C}$. Die Daten gibt Tab. 2 wieder. Bei der Auswertung wurden die aus verschiedenen Arbeiten sowie von eigenen Messungen stammenden Werte auf die jeweilige Benzoesäure-Frequenz normiert.

a) Frequenzen der monomeren Moleküle; Substitutions- und Solvations-Einfluß

In Tetrachlorkohlenstoff gelöste Benzoesäuren zeigen bei Substitution reziproke Abhängigkeit zwischen ν_{OH} - und ν_{CO} -Frequenzlage. Einer veränderten ν_{CO} -Frequenz entspricht eine gleichgroße, entgegengerichtete ν_{OH} -Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{CO}/\Delta\nu_{OH} = -1$. Für gesättigte Säuren gilt $|\Delta\nu_{CO}| > |\Delta\nu_{OH}|$ (Abb. 4). Die Symmetrie wird zwar maßgeblich von

Abb. 4. Die ν_{CO} - und ν_{OH} -Frequenzlage monomerer Carbonsäuremoleküle in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (Normierung auf Benzoesäure entsprechend Tab. 2); a, b-Konformationsisomere⁴⁰.

Lösungsmittleigenschaften bestimmt, doch ist diese intramolekulare Kopplung bemerkenswert, da die ν_{CO} -Schwingung im Gegensatz zur ν_{OH} -Schwingung ziemlich frei von Masse- und von Schwingungskopplungs-Effekten⁵¹ ist. Mit wenigen Ausnahmen liegen die substitutionsbedingten Frequenzänderungen gegenüber Benzoesäure innerhalb $0 - 20 \text{ cm}^{-1}$

³⁷ A. ALLERHAND u. P. R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 371, 1715 [1963].

³⁸ L. C. BELLAMY u. R. J. PACE, Spectrochim. Acta **19**, 1831 [1963].

⁵¹ L. C. BELLAMY, The IR-Spectra of Complex Molecules, Methuen-Verlag, London 1962, S. 385.

und nehmen ab mit dem Abstand des Substituenten von der COOH-Gruppe.

Bei den *o*-Halogenbenzoesäuren wurden an der ν_{CO} -Bande Komplexisomere unterschieden. Aus dem

Gang des Intensitätsverhältnisse der beiden Banden von $a/b = 0,70$ bei *o*-Fluorbenzoesäure nach $b/a = 3,3$ bei *o*-Jodbenzoesäure schloß man, daß die Größe der Halogenatome entscheidend für die Gleichgewichtseinstellung ist, demzufolge das Fluoratom für ein Übergewicht der *a*-Form, das Jodatome für ein Überwiegen der *b*-Form sorgt⁴⁰. Von diesem Effekt abgesehen und unter Berücksichtigung, daß vor allem bei konjugierten Systemen die Verknüpfung zwischen Frequenzlage und Molekülstruktur kompliziert und noch unaufgeklärt ist³⁸, können näherungsweise die Frequenzverschiebungen als Ausdruck der substitutionsveränderten Elektronenverteilung im monomeren Molekül aufgefaßt werden, die zur Polaritätsbeeinflussung der Carbonyl- und Hydroxylgruppe führt. Wegen dem (ν_{CO} , ν_{OH})-Zusammenhang (Abb. 4) ist dabei der in induktive und mesomere Anteile zerlegbare und durch Hammett- bzw. Taft-Werte charakterisierbare Substituenteneinfluß, schematisch

an beiden Frequenzen ablesbar.

Damit liefern die in Tetrachlorkohlenstoff gemessenen Frequenzen Informationen über die substitutionsveränderte intermolekulare Wechselwirkungsfähigkeit der Säuren. So besteht lineare Abhängigkeit zwischen der ν_{CO} - bzw. ν_{OH} -Frequenzlage der monomeren Moleküle in Tetrachlorkohlenstoff und ihrer Protonenabspaltung in Wasser^{43, 44, 30} (vgl. Abb. 5) oder mit der Ionenassoziation in Benzol³⁵, wobei Säuren mit Mesomerie- bzw. Konjugation zwischen R und COOH (Benzoessäuren, Croton-,

Abb. 5. Zusammenhang zwischen Protonendissoziation in Wasser (σ_{diss}) und $\nu_{\text{OH mon}}$ -Frequenz in Tetrachlorkohlenstoff bei Carbonsäuren.

Zimt-, Phenylpropioisäure) gegenüber den gesättigten Säuren differieren. Zum anderen prägt sich auch eine überraschend gute Parallelität zwischen der in Tetrachlorkohlenstoff gefundenen ν_{OH} -Frequenz der monomeren Moleküle und ihrer Dimerisation in Benzol aus, wodurch der Substituenteneinfluß auf die Dimerisation bereits an der ν_{OH} -Frequenz des monomeren Moleküls voraussagbar wird (Abb. 6).

Abb. 6. Zusammenhang zwischen Dimerisation in Benzol (σ_{dim}) und $\nu_{\text{OH mon}}$ -Frequenz in Tetrachlorkohlenstoff bei Carbonsäuren.

Als wesentliches Ergebnis erhält man die σ_{diss} , σ_{ass} ; σ_{dim} -Abhängigkeit bestätigt, d. h. daß beispielsweise substitutionsbedingte Positivierung der Hydroxylgruppe (ν_{OH} -Frequenzabnahme) zur Aciditätserhöhung in Wasser aber zur Dimerisationsabnahme in Benzol führt, wobei zu untersuchen bleibt,

		in Tetrachlorkohlenstoff				in Benzol			Substitutionseinfluß			Dimerisations- einfluß							
		Lit.	ν_{OHmon}	ν_{COMon}	ν_{CODim}	Lit.	ν_{COMon}	ν_{CODim}	$\Delta\nu_{\text{OHmon}}^{\text{T}}$	$\Delta\nu_{\text{COMon}}^{\text{T}}$	$\Delta\nu_{\text{COMon}}^{\text{B}}$	$\nu_{\text{COMon}} - \nu_{\text{CODim}}$							
1	Benzoessäure	30	3500 +	1700 +	1700 +	39	1700 +	1700 +				Tetra	Benzol						
		40	37	42	45		— 2	47											
		41	40	44	— 3		(25)	(— 10)						47					
		42	21	41	— 2		40	— 2						45					
		43'	45	37	— 8									47					
43'	44'	20	36	43	— 4														
45		40																	
2	<i>o</i> -Methyl-	30	37	40		50	33	— 11	0	— 2	— 9 ^c	46	44						
		40	38	42	— 4		— 2	— 2											
		30	38	40	— 4		12	44						— 3	— 1	— 2	2 ^c	47	
		40	40	42	— 2									0	— 2				
		30	40	38										3	— 4				
3	<i>p</i> -Methyl-	40	41	40	— 3	43			1	— 4		43	46						
		43	39	— 7				— 4						46					
		40	29	55, 39	7		39	43						— 2	— 11	11	— 2	48	
		40	36	48	3			12						42	2	— 4	4	2 ^d	45
		40	38	45	— 1			12						38	— 2	— 2	1	— 2 ^d	44
4	<i>o</i> -Fluor-	30	27	55		39	51	8	— 10	— 13	13	6	50	43					
		40	27	56, 38	6		42	17							— 10	— 13	12	(— 8)	(27)
		30	32	45			12	44							2	— 5	3	4 ^d	42
		40	35	48	3										— 5	4		45	
		30	37	45											0	3		47	
5	<i>p</i> -Chlor-	40	36	45	— 2	39	49	9	— 4	1	3	47	40						
		43'	35	46	— 1			— 1							47				
		30	25	55				— 12						13	4				
		40	28	57, 38	11		12	42						0	— 12	13	2 ^d	46	
		30	35	48	2									— 5	4		48		
30	34	45			— 3	3			45										
6	<i>o</i> -Jod-	40	36	46	— 2	39	50	8	— 10	9	5	45	42						
		30	52					10							47				
		40	30	53, 36	8		20	42						0	6	6	2 ^d	47	
		20	30	49	2		20	47						3	7	7	44		
		20	31	49	2		20	42						1	— 5	6	2	47	
7	<i>p</i> -Jod-	30	25	— 4		20	35	— 1	— 12	— 46	— 5	42	36						
		40	30	— 2	— 37			— 10						— 46		49			
		42	(85)	30				(48)						— 7		43			
		30	35	43				— 2						— 1		46			
		44	35					— 1								46			
8	<i>p</i> -Oxy-	30	40	(56)		20	35		3	(14)	— 5	42	44						
		43'	40	39	— 3 ²⁰			4						— 4		45			
		30	26	50				— 11						8		47			
		40	30	51	2			— 10						7		46			
		40	39	41	— 2			— 1						— 3		46			
9	<i>p</i> -Methoxy-	40	42	37	— 9	12	56	14	— 14	17	16 ^d	45	42						
		43'	41	37	— 9			5						— 6		47			
		30	23	59				— 20						16		41			
		40	20	60	15			— 10						8		45			
		40	30	52	5			— 8						7		45			
10	<i>m</i> -Nitro-	43'	28	50	9	44	29	52	— 11	8		45							
		40	29	52	7			— 9							29				
		46	27					11							32				
		41	9	54	25			15							57				
		12 ^a 46	71	14	50		70	27						28	28 ^c	50	43		
11	Essigsäure	41	27	68	18	50	70	27	6	(12) ^a	27	50	43						
		47	48					— 3											
		44	33																
		45		70	16			27 ^b							54				
		20	41	62	18		20	62						18		19	22	44	44
12	Propionsäure	20		68		20	59	14	18	19	19	45	45						
		20'	38																
		20	61	16															
		20'	68, 95	38				25, 52							30, 57				
		46	91	37				48							54				
13	<i>trans</i> -Croton- n-Buttersäure	47	39		36 ⁴⁹	20	55, 77	18	(3) ^a	— 14	24	13, 35 ^c	52	37, 59					
		44	22		35 ⁴⁸			— 9								37, 55			
		20	27	67	15		12	52, 70							15	— 9			
		44	27		12 ⁴⁸														
		45		60	5		20	52							5	— 2	10	12	48
14	Trimethylelessigsäure	20	34	53	4 ⁴⁹	20	54	11	— 3	— 4	11	14	43	43					
		44	33					— 5											
		20	32	54	11			— 19							— 9	— 10	43	40	
		44	31					— 19											
		20	17	34	— 9		20	30							— 10	— 19	— 9	— 10	43
15	Phenylpropionsäure	44	17			20	31	— 6	2	— 5	— 9	40	37						
		20	38	38	— 2														
		44	38																
		45		28				— 12											
		20	28	62	15		12	58						13	— 8	19	16 ^c	47	45
16	Hydrozimtsäure	44	29			20	64	17	— 7	16	24	47	47						
		45		56															
		20	32	62	13		20	64						14	— 4	19	24	49	50
		20	32																
		20	32																

Tab. 2. Die ν_{OH} - und ν_{CO} -Frequenzen von Carbonsäuren; Substitutions- und Dimerisations-Einfluß. a) auf Benzoessäure 3536 cm^{-1} , b) 1743 cm^{-1} , c) 1742 cm^{-1} , d) 1740 cm^{-1} bezogen, () unwahrscheinliche Zuordnung. Den Substituenteneinfluß auf die Frequenzen der monomeren Moleküle gibt $\Delta\nu_{\text{OH,CO}}^{\text{T,B}} = (\nu_{\text{Säure}} - \nu_{\text{Benzoessäure}})$ wieder.

ob die stärkere Solvatationswechselwirkung der Hydroxylgruppe mit Benzol $\Delta R - \text{COOH} \dots \text{C}_6\text{H}_6$ oder die verringerte Akzeptorfähigkeit der Carbonylgruppe (ν_{CO} -Frequenzzunahme) entscheidenden Einfluß auf die Dimerisation ausüben.

Beim Lösungsmittelwechsel Tetrachlorkohlenstoff $\rightarrow$ Benzol tendiert die ν_{CO} -Frequenz gesättigter Säuren um ca. 4 cm^{-1} nach höheren, die ungesättigten Säuren um den gleichen Betrag nach niederen Werten. Gegenüber der konstant bleibenden Frequenz der Benzoesäure zeigen die *o*-Halogenbenzoesäuren Frequenzabnahmen um ca. 6 cm^{-1} , wobei *o*-Fluorbenzoesäure mit $1755, 1738 \rightarrow 1743 \text{ cm}^{-1}$ auffällt. Da in Benzol bei den *o*-Halogenbenzoesäuren keine Aufspaltung der Carbonylbande auftritt¹² und im kristallinen Zustand die *b*-Form^{52–54} und zudem bei *o*-Fluorbenzoesäure eine nebenvalente Wechselwirkung zwischen dem Fluoratom und dem benachbarten Benzolwasserstoff von ca. 1 kcal/Mol nachgewiesen wurde⁵⁴, dominiert offenbar – übereinstimmend mit den Dipolmomenten der Säuren in Ben-

zol⁵⁵ – die für die Solvation der Hydroxylgruppe günstige *b*-Form. Die starke Solvationswechselwirkung der Hydroxylgruppe wird durch ν_{OH} -Frequenzabnahmen um ca. 80 cm^{-1} ³⁹ beim Lösungsmittelwechsel bestätigt. Am Beispiel der Benzoesäure kann der Solvationseinfluß auf die ν_{OH} -Frequenz und auf die in demselben Lösungsmittel bestimmte Dimerisationsenergie direkt demonstriert werden (Abb. 7).

b) Frequenzänderungen durch Dimerisation

Dimerisation verändert die ν_{CO} - und ν_{OH} -Frequenz des monomeren Carbonsäuremoleküls um einen Betrag, der weit über den beobachteten Substitutions- und Lösungsmittel-bedingten Frequenzverschiebungen liegt. Da die Carbonylfrequenz des Dimeren den Substitutionseinfluß vom monomeren Molekül direkt widerspiegelt, resultiert für alle Benzoesäuren in Tetrachlorkohlenstoff – und offenbar auch in Benzol (vgl. Tab. 2) eine Substitutions-unabhängige konstante Dimerisations-Verschiebung $\nu_{\text{CO mon}} - \nu_{\text{CO dim}} = (45 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$. Den gleichen Wert liefern die aliphatischen Säuren, ausgenommen Ameisen- (30 cm^{-1}), Essig- (55 cm^{-1}) und Chlor-essigsäure ($30, 55 \text{ cm}^{-1}$), d. h. Säuren, welche stark zur Kettenassoziation neigen. Die Dimerisations-Verschiebung zeigt zwar Lösungsmittelabhängigkeit, welche durch die Solvation der monomeren Moleküle bedingt ist (Abb. 7), jedoch lassen sich keine Aussagen über substitutionsbedingte Dimerisations-Änderungen gewinnen. Offenbar charakterisiert der substitutionsunabhängige ν_{CO} -Dimerisationsshift einen konstanten energetischen Beitrag des Akzeptoratoms zur Wasserstoffbrückenbindung. Für die intensive ν_{OH} -Absorption dimerisierter Moleküle – ein breites Absorptionsband zwischen $3000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ mit Submaxima – liegen hinsichtlich der Substituenten-Abhängigkeit noch keine Ergebnisse vor.

Abb. 7. Solvations-Beeinflussung der IR-Frequenzen $\nu_{\text{OH mon}}$, $\nu_{\text{CO mon}}$, $\nu_{\text{CO dim}}$ und der Dimerisationsenergie ΔU_{exp} von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff¹², in Chloroform²⁴ und in Benzol gegenüber der Gasphase¹².

- ³⁹ K. PALM, Optik und Spektroskopie aller Wellenlängen, Akademie-Verlag, Berlin 1962, S. 512.
⁴⁰ C. J. W. BROOKS, G. EGLINGTON u. J. F. MORGAN, J. chem. Soc. [London] **1961**, 106, 661.
⁴¹ S. BRATOZ, D. HADZI u. N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta [London] **8**, 249 [1956].
⁴² P. E. MURRAY u. S. SUNDARAM, Canad. J. Chem. **39**, 1625 [1961].
⁴³ S. C. FLETT, Trans. Faraday Soc. **44**, 767 [1948].
⁴⁴ J. D. S. GOULDEN, Spectrochim. Acta [London] **6**, 129 [1954].
⁴⁵ A. J. COLLINGS u. K. L. MORGAN, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3437.
⁴⁶ J. BELLANTO u. I. R. BARCELO, Spectrochim. Acta [London] **16**, 1333 [1960].

- ⁴⁷ J. T. HARRIS u. M. E. HOBBS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1419 [1954].
⁴⁸ L. C. BELLAMY, R. F. LAKE u. R. J. PACE, Spectrochim. Acta [London] **19**, 443 [1963].
⁴⁹ R. H. GILLETTE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1143 [1936].
⁵⁰ D. P. N. SCATCHELL u. J. L. WARDELL, Trans. Faraday Soc. **61**, 1199 [1965].
⁵² G. FERGUSON u. G. A. SIM, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 1262 [1961].
⁵³ G. FERGUSON u. G. A. SIM, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 346 [1962].
⁵⁴ J. KRAUSSE u. H. DUNKEN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 67 [1966].

3. Schlußbetrachtung

Beim zweipoligen intermolekularen Wechselwirkungstyp $R-COOH \dots A$ (Wasser, Base) modifiziert Substitution einen Pol — die Protonendonator-Fähigkeit der Hydroxylgruppe — wodurch sich eindeutige Substituenten-Abhängigkeiten ergeben (vgl. Abbn. 2 und 5). Diese prägen sich bei der Dimerisation der Carbonsäuren in Benzol schwächer aus (vgl. Abbn. 3 und 6), da Substitution sowohl im dimeren Molekül die Carbonyl- und die Hydroxylgruppen $\Delta R-C \begin{matrix} \text{O} \dots \text{HO} \\ \text{OH} \dots \text{O} \end{matrix} C-\Delta R$ als auch beim monomeren Molekül die Hydroxylgruppe und damit die Solvations-Wechselwirkung $R-COOH \dots A$ (Benzol beeinflusst (Abschn. 1 d)).

Die Parallelität (Abb. 6) zwischen substitutionsbedingter Dimerisationsabnahme (-zunahme) und ν_{OH} -Frequenzerniedrigung (-erhöhung) läßt keine Entscheidung zu, ob Dimerisationsabnahme von der infolge Positivierung der Hydroxylgruppe (ν_{OH} -Frequenzabnahme) stärkeren Solvation oder von der verringerten Protonenakzeptor-Fähigkeit der Carbonylgruppe (ν_{CO} -Frequenzzunahme) dominierend bestimmt wird. Jedoch sind der substitutionsunabhängige Dimerisationsshift und die aus dielektrischen Polarisationsmessungen sich ergebende konstante

Excesspolarisation der dimeren Moleküle⁵⁵ Anzeichen für einen schwachen Substituenteneinfluß auf den dimeren Ring, so daß in Verbindung mit der (ν_{OH} , ν_{CO} , ΔU)-Abhängigkeit (Abb. 7) der Schluß naheliegt, daß bei den untersuchten Carbonsäuren primär die substitutionsvariable Protonendonator-Fähigkeit der OH-Gruppe mit ihrer Solvations-Wechselwirkung und sekundär der substitutionsveränderte Carbonylakzeptor den Grad der Dimerisation in Benzol bestimmen. Dies steht in Einklang mit der Säurefunktion der Moleküle als auch mit der C a n n o n'schen Untersuchung⁵⁶, daß im Vergleich mit der Amid $C=O$ -Gruppe der Carbonylgruppe der Säuren geringere Polarität, jedoch ihrer OH-Bindung größere Polarität gegenüber der Amid NH-Bindung zukommt. In Konsequenz dieser Deutung ist für den Substituenteneinfluß bei Eliminierung der Solvation — im Dampfzustand — eine veränderte Substituenten-Abhängigkeit der Carbonsäure-Dimerisation gegenüber der in Benzol gefundenen zu erwarten.

Herrn Prof. Dr. A. SUNDERMANN — Direktor der Medizinischen Klinik Erfurt — sowie Herrn Prof. Dr. H. DUNKEN und Herrn Dipl.Chem. Dr. G. JÄGER vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena möchte ich für die Förderung dieser Arbeit besonders danken.

⁵⁵ K. PALM, Z. physik. Chem., in Vorbereitung.

⁵⁶ C. G. CANNON, cit. in: *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **31**, 270 [1959].