

Hydroxamsäure-ester der 1.3-Dimethyl-muconsäure.

17 g 6-Nitro-2.4-dimethyl-phenol wurden mit 60 ccm konz. Schwefelsäure zur Reaktion gebracht. Die erkaltete Lösung wurde in 50 ccm Methanol eingetragen und unter Kühlung mit überschüssiger Sodaauslösung alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern ergaben sich bei der Vakuumdestillation zwei Fraktionen: Die erste ging zwischen 140 und 160°/19 mm über und bestand zum größten Teil aus dem flüssigen 1.3-Dimethyl-muconlactonsäure-methylester. Die zweite Fraktion siedete bei 190°/19 mm. Sie enthielt den gesuchten Hydroxamsäure-ester und erstarrte größtenteils krystallin. Schmp. nach dem Umlösen aus Petroläther 122°.

2.561 mg Sbst.: 5.62 mg CO₂, 1.34 mg H₂O.

C₈H₉O₃N. Ber. C 59.64, H 6.11.

Gef. „ 59.85, „ 5.85.

p-Toluol-sulfonsäure-Verbindung des *o*-Nitro-*p*-kresols.

20 g Silbersalz des *o*-Nitro-*p*-kresols wurden mit 14 g *p*-Toluol-sulfonylchlorid in 50 ccm trockenem Benzol unter Zusatz von etwas Pyridin 2 Tage geschüttelt, worauf die rote Farbe des Silbersalzes verschwunden war. Nach dem Abdestillieren des Benzols krystallisierte die *p*-Toluol-sulfonsäure-Verbindung. Schmp. nach dem Umlösen aus Hexahydro-toluol 94°.

0.1473 g Sbst.: 0.2961 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1577 g Sbst.: 0.1222 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃O₅NS. Ber. C 54.69, H 4.28, S 10.44.

Gef. „ 54.84, „ 4.28, „ 10.64.

Spaltung: 0.9 g wurden mit 3 g Schwefelsäure bei 100° zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen und die entstandene Lösung mit Kohle geklärt. Darauf wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Ausbeute an β-Methyl-muconlactonsäure 0.4 g = 82% d. Th.

o-Nitro-*p*-kresol-methyläther.

7.5 g *o*-Nitro-*p*-kresol wurden mit einer ätherischen Diazo-methanlösung umgesetzt, die aus 10 ccm Nitroso-methylurethan bereitet war. Die Spaltung wurde bei 125° durchgeführt und ergab eine Ausbeute von 25% d. Th. an β-Methyl-muconsäure.

51. Olaf Weider: Die Hydrolyse des Betain-Hydrochlorids in wäßriger Lösung und die Bestimmung der Säure-Dissoziationskonstanten des Betainium-Ions.

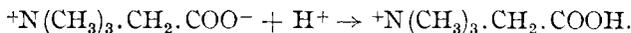
[Aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochschule in Kopenhagen.]
(Eingegangen am 28. Dezember 1934.)

Die Kenntnis der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in Lösungen des Betain-Hydrochlorids hat ein spezielles Interesse, weil das Betain-Hydrochlorid infolge seiner Dissoziationsfähigkeit in der Medizin als Ersatz für Salzsäure Verwendung gefunden hat.

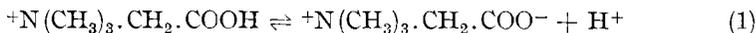
Nach Bjerrum¹⁾ befinden sich Amino-säuren in wäßriger Lösung hauptsächlich als Zwitter-Ionen, und Betain hat als solche folgende Formel: +N(CH₃)₃.CH₂.COO⁻.

¹⁾ N. Bjerrum, Ztschr. physikal. Chem. **104**, 147 [1923].

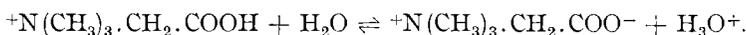
Bei Zusatz von Wasserstoff-Ionen, z. B. Salzsäure, bildet sich die Säure des Zwitter-Ions, in diesem Falle das Betainium-Ion (vergl. die Bezeichnung Glycinium-Ion, Bjerrum und Unmack²⁾):



Die Dissoziation des Betainium-Ions geht nach folgender Gleichung vor sich:



oder, wenn man darauf Rücksicht nehmen will, daß das Wasserstoff-Ion sich zum Hydroxonium-Ion hydratisiert:



Bezeichnet man das Zwitter-Ion mit B, das Betainium-Ion mit BH^+ , die wirkliche Dissoziationskonstante mit K_0 und die Konzentrations-Dissoziationskonstante mit K, so können diese Konstanten ihren Ausdruck finden in den Gleichungen:

$$K_0 = \frac{a_{\text{B}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{BH}^+}} \quad (2), \quad K = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad (3).$$

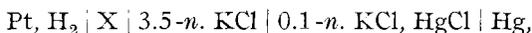
a_{B} , a_{H^+} und a_{BH^+} bedeuten die Aktivitäten der resp. Ionen. Der Aktivitätskoeffizient des Zwitter-Ions B muß in verdünnter Lösung infolge der elektrischen Neutralität dieses Ions nahe bei dem Wert 1 liegen. Die Aktivitätskoeffizienten univalenter Ionen sind nach Debye-Hückel in verdünnten Lösungen gleich groß. Hieraus ergibt sich, daß K_0 und K in verdünnten Lösungen gleichen Wert haben.

In einer Betain-Hydrochlorid-Lösung ist $[\text{B}] = [\text{H}^+]$ und $[\text{BH}^+] = c - [\text{H}^+]$, wenn c die Betain-Gesamt-Konzentration ist.

Gleichung (3) erhält dann folgende Form:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} \quad (4)$$

Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration wurde mittels elektrometrischer Messungen bestimmt. Die benützte Elektroden-Kette war:



in der X die Betain-Lösung bedeutet.

Die gemessene elektromotorische Kraft E kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$E = E_0 + E_D + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+} \quad (5)$$

in welcher E_0 eine Konstante und E_D das Diffusionspotential darstellt.

Die Aktivität der Wasserstoff-Ionen ist:

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+],$$

wobei f_{H^+} der Aktivitätskoeffizient in der Lösung X ist.

Der Wert für E_0 in dieser Gleichung wurde von verschiedenen Forschern bestimmt: Sørensen und Linderström-Lang³⁾, Bjerrum und Unmack²⁾

²⁾ N. Bjerrum u. A. Unmack, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Köbenhavn. Matematisk-fysiske Meddelelser IX, 1 [1929].

³⁾ S. P. L. Sørensen u. K. Linderström-Lang, Comp. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen 15, Heft 6, 36 [1924].

und zuletzt von Guggenheim und Schindler⁴⁾. Die letztgenannten berechnen den Wert bei 0° und 18° zu 334.2 und bei 25° zu 333.7. Aber selbst, wenn dieser letztbestimmte $E_{0,c}$ -Wert als dem absoluten Wert sehr nahe liegend betrachtet werden kann und deshalb mit Vorteil in diesem Falle Verwendung finden könnte, so kann man trotzdem $[H^+]$ nicht mit Sicherheit bestimmen, da man den Aktivitätskoeffizienten f_{H^+} nicht kennt. Diese Größe variiert, außer mit der Konzentration, auch mit der Natur der in der Auflösung vorhandenen Ionen.

Um bei der Unsicherheit über den Wert von $E_{0,c}$ und f_{H^+} dieser Schwierigkeit zu entgehen, habe ich eine Methode benützt, welche sich auf die oben genannte Arbeit von Bjerrum und Unmack stützt. Diese beiden Autoren haben eine Reihe Messungen in Salzsäure-Kaliumchlorid-Mischungen in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen.

Mißt man das Wasserstoff-Elektroden-Potential in den genannten Mischungen, so kann man nach Bjerrum und Unmack mit genügender Annäherung setzen:

$$E = E_{0,c} + E_D + \frac{R \cdot T}{F \cdot \log e} \cdot \log [H^+] \quad (6),$$

wobei $E_{0,c}$ eine Größe darstellt, welche in Mischungen von Salzsäure und Kaliumchlorid mit gleicher Chlor-Konzentration, c , gleichen Wert besitzt. Die Werte von $E_{0,c}$ für verschiedene Konzentrationen sind in Bjerrum und Unmacks Arbeit angegeben.

Gehen wir nun den entgegengesetzten Weg und nehmen an, daß wir $E_{0,c}$ kennen, so können wir die Wasserstoff-Ionen-Konzentration in Salzsäure-Kaliumchlorid-Mischungen berechnen. Ersetzt man die Salzsäure durch Betain-Hydrochlorid, so ist die Annahme zulässig, daß die experimentell gefundenen $E_{0,c}$ -Werte zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration anwendbar sind. Die Untersuchungsmethode ist also dieselbe bei Messungen in Kaliumchlorid-Betain-Hydrochlorid-Mischungen wie in den obengenannten KCl-HCl-Mischungen.

E_D in den Gleichungen (5) und (6) bezeichnet das Diffusionspotential; die algebraische Summe der Diffusionspotentiale ist:

$$X | 3.5-n. \text{ KCl} \text{ und } 3.5-n. \text{ KCl} | 0.1-n. \text{ KCl}.$$

Die für E_D benutzten Werte sind aus Hendersons Formel⁵⁾ berechnet und als gute Annäherungswerte zu betrachten⁶⁾. In der Berechnung ist 0.497 als Überföhrungszahl des Kalium-Ions in Kaliumchlorid verwendet worden. Diese Größe entspricht den $E_{0,c}$ -Werten von Bjerrum und Unmack. Kommt eine andere Überföhrungszahl zur Anwendung (s. Guggenheim und Schindler⁴⁾), so müssen die $E_{0,c}$ -Werte entsprechend verändert werden.

⁴⁾ E. A. Guggenheim u. T. D. Schindler, Journ. physical Chem. **38**, 533 [1934].

⁵⁾ A. Stählers Handbuch d. Arbeitsmethoden d. anorgau. Chem. III, 863 [1914].

⁶⁾ A. Unmack u. E. A. Guggenheim, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Köbenhavn. Matematisk-fysiske Meddelelser X, 8 [1930].

Das gemessene Potential ist auf Barometerstand und Wasserdampf-Tension korrigiert (E_{760}).

Tabelle.

t = 25°								
KCl	Betain-HCl	Betain	[Cl ⁻]	E_{760}	E_D	$E_{0.c}$	$-\log[H^+]$	pK
0.09	0.01		0.1	468.06	-0.46	339.6	2.166	1.833
0.08	0.02		0.1	455.06	-0.67	339.6	1.942	1.818
0.015	0.015		0.03	459.36	-0.70	338.4	2.030	1.814
0.015	0.015	0.015	0.03	469.26	-0.60	338.4	2.204	1.818
0.005	0.005		0.01	480.86	-0.66	337.6	2.413	1.880
Mittelwert								1.833
t = 18°								
0.09	0.01		0.1	465.34	-0.45	339.7	2.170	1.850
0.08	0.02		0.1	452.74	-0.65	339.7	1.948	1.835
0.015	0.015		0.03	457.14	-0.68	338.9	2.037	1.839
0.015	0.015	0.015	0.03	466.44	-0.58	338.9	2.200	1.811
0.005	0.005		0.01	477.44	-0.64	337.6	2.412	1.879
Mittelwert								1.843
t = 0°								
0.09	0.01		0.1	457.6	-0.42	339.3	2.175	1.870
0.08	0.02		0.1	445.6	-0.61	339.3	1.950	1.844
0.015	0.015		0.03	448.6	-0.64	338.1	2.027	1.802
0.015	0.015	0.015	0.03	457.6	-0.55	338.1	2.195	1.800
0.005	0.005		0.01	467.9	-0.64	337.0	2.403	1.834
Mittelwert								1.830

Wie man aus den theoretischen Gründen erwarten konnte, ist die Variation in pK (d. h. $-\log K$) bei den verschiedenen gemessenen Konzentrationen verhältnismäßig klein. Selbst wenn die pK-Werte bei 0.01-molarer Chlor-Konzentration bei 25° und 18° etwas höher liegen als bei den übrigen Konzentrationen, so kann man doch nicht von einer systematischen Veränderung von pK sprechen. Auch muß man in Betracht ziehen, daß die Dissoziationskonstante nach der Gleichung (4) sich schon bei einem geringen Fehler in der Wasserstoff-Ionen-Konzentration verhältnismäßig stark verändert. Es sollte deshalb zulässig sein, die verschiedenen Werte für pK bei verschiedenen Konzentrationen und gleicher Temperatur zu einem Durchschnittswert zusammenzufassen. Bei den Temperaturen 25°, 18° und 0° sind diese Durchschnittswerte 1.833, 1.843 und 1.830. Die Unabhängigkeit von pK von der Temperatur bedeutet, daß die Wärme-Tönung bei der Dissoziation der Betainium-Ionen minimal sein muß.

Man kann innerhalb der Temperatur-Spanne 0—25° und für Konzentrationen unter 0.1 Mol. rechnen mit:

$$pK = 1.84, \text{ d. h. } K = 1.45 \cdot 10^{-2}.$$

Bei früheren Bestimmungen der Dissoziationskonstanten des Betains wurde K_0 als Hydrolysen-Konstante betrachtet und als das Verhältnis zwischen der Dissoziationskonstante des Wassers K_w und der Dissoziationskonstante K_b der Betain-Base definiert.

G. Bredig⁷⁾ fand bei Messung der Leitfähigkeit, $K_b/K_w = 63$. Hieraus berechnet sich $-\log K_w/K_b = 1.80$ ($t = 25^\circ$).

J. Johnston⁸⁾, der K_b/K_w durch Katalyse von Methylacetat bestimmte, fand diesen Wert = 72, woraus sich $-\log K_w/K_b = 1.86$ ergibt ($t = 25^\circ$).

Daß K_0 in Wirklichkeit die Dissoziationskonstante einer Kation-Säure ist, hat Bjerrum eingehend behandelt in einer Abhandlung über Aminosäuren und deren Dissoziationskonstanten¹⁾.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, Hrn. Prof. Dr. N. Bjerrum bestens zu danken für die außerordentlich lehrreichen Anregungen, welche mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

52. Otto Diels und Hans-Ferdinand Rickert: Über den Identitäts-Nachweis des Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{16}$ aus Sterinen und Geninen mit γ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. Januar 1935.)

Bei der Dehydrierung von Cholesterin, Cholesterin-Derivaten, Cholsäure und Ergosterin mit Selen entstehen nach den Beobachtungen von O. Diels, W. Gädke und P. Körding¹⁾, sowie von O. Diels und A. Karstens²⁾ aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Struktur-Aufklärung nicht nur für die Sterine von Bedeutung ist. Es hat sich nämlich in den letzten Jahren herausgestellt, daß der durch Dehydrierung der Sterine in besonders reichlicher Menge entstehende Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ auch der Gruppe der Herz-Genine (Digitoxigenin, Gitoxigenin, Strophanthidin, Peristogenin, Uzarigenin usw.) und der der neutralen Sapogenine (Parillegin, Gitogenin u. a.) zugrunde liegt. So ist es begreiflich, daß von verschiedenen Seiten der Versuch gemacht worden ist, die Struktur dieses Kohlenwasserstoffes durch Vergleichs-Synthese sicher zu stellen.

O. Diels und H. Klare³⁾ sind bei einer kritischen Prüfung der hierbei von den verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate zu dem Ergebnis gekommen, daß von einem bündigen Beweis für die Struktur des Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{16}$ und für seine sichere Identität mit einem der synthetisch hergestellten Vergleichs-Präparate nicht die Rede sein konnte. Dagegen durfte man es als wahrscheinlich ansehen, daß der von den HHrn. S. H. Harper, G. A. R. Kon und F. C. I. Ruzicka⁴⁾ synthetisch gewonnene und nach seiner Entstehung als γ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren (I)

⁷⁾ G. Bredig, Ztschr. physikal. Chem. **13**, 289 [1894].

⁸⁾ J. Johnston, Ztschr. physikal. Chem. **57**, 557 [1907].

¹⁾ A. **459**, 1—26 [1927].

²⁾ A. **478**, 129—137 [1930].

³⁾ B. **67**, 113 [1934].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 124—128.