

#### 140. Hans Bode und Karl Petersen: Dissoziationsverhältnisse von disubstituierten Bernsteinsäuren.

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

(Eingegangen am 5. März 1938.)

Die Stereochemie disubstituierter Bernsteinsäuren vom Typus der Weinsäuren ist stets von größtem Interesse gewesen. In neuerer Zeit haben sich R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg in einer Untersuchungsreihe über die Waldensche Umkehrung<sup>1)</sup> mit dem Zusammenhang von physikalischen Eigenschaften und Konfiguration von Säuren dieser Art beschäftigt. Da nämlich bei den Säuren mit zwei gleichen Substituenten ein einwandfreier Konfigurationsbeweis durch Spaltbarkeit der racemischen bzw. durch Nichtspaltbarkeit der *meso*-Formen geführt werden kann, haben sie versucht, entsprechende Säuren mit verschiedenen Substituenten der *meso*- oder *racem*-Form zuzuordnen. Von den vielen untersuchten physikalischen Eigenschaften benutzen sie als einzig brauchbares, entscheidendes Kriterium die von ihnen gemachte Beobachtung, daß der Quotient aus der ersten und zweiten Dissoziationskonstante der *meso*-Dichlor- und der *meso*-Dioxy-bernsteinsäure größer ist als der bei den analogen racemischen Isomeren. Dementsprechend ordnen sie die beiden bekannten Chlor-oxy-bernsteinsäuren dem *racem*- oder *meso*-Typus zu. Bei den Dibrom-bernsteinsäuren müßte man bei allgemeiner Gültigkeit dieser Regel ein analoges Verhalten erwarten; die Dissoziationsverhältnisse kehren sich aber um: der Quotient der Dissoziationskonstanten ist bei der *meso*-Säure kleiner als bei der *racem*-Form.

Diese Unstimmigkeit, die auch von Kuhn und Mitarbeiter bemerkt wurde, hat W. Hückel und U. Lampert<sup>2)</sup> veranlaßt, die Untersuchungen auf Dicarbonsäuren des Cyclohexans vom Typus der Weinsäuren zu übertragen. Sie bestätigen für die den Weinsäuren entsprechenden Dioxysäuren dieselben Dissoziationsverhältnisse.

Hiermit wird aber keineswegs die zwischen den Weinsäuren und Dichlor-bernsteinsäuren einerseits und den Dibrom-bernsteinsäuren andererseits bestehende Unstimmigkeit geklärt. Hinzu kommt, daß die von Kuhn und Wagner-Jauregg auf potentiometrischem Wege ermittelten Werte der Dissoziationskonstanten mit denen von B. Holmberg<sup>3)</sup> aus Leitfähigkeits- und kinetischen Messungen nicht übereinstimmen. Wir haben für eine Reihe symmetrisch disubstituierter Bernsteinsäuren die Dissoziationskonstanten nachgemessen bzw. neu bestimmt. In der folgenden Tafel sind die Werte eigener und fremder Messungen wiedergegeben, und zwar die *p*-Werte der „thermodynamischen“ Konstanten, die Dissoziationszahlen  $p_1$  und  $p_2$ <sup>4)</sup> (Spalte 2 und 3). Nur die Holmbergschen Daten (\*) sind in der früher üblichen Weise aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet angegeben. Die vierte Spalte enthält die Quotienten der Konstanten.

Die eigenen Messungen wurden nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt, einmal wurden die Werte aus dem Verlauf einer — potentiometrisch aufgenommenen — Titrationskurve berechnet, zum andern wurden geeignete

<sup>1)</sup> VIII. Mittel.: B. 61, 483 [1928].

<sup>2)</sup> B. 67, 1811 [1934].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 84, 145 [1911].

<sup>4)</sup> Der Operator *p* bedeutet:  $p_x = -\log x$ ; zur Vereinfachung wird  $p_{K_1} = p_1$  gesetzt. Auf die Bedeutung der thermodynamischen Konstanten wird bei der Berechnung derselben eingegangen.

Tafel 1.

Säure	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> /K <sub>2</sub>	Autor
<i>racem.</i> Weinsäure (= <i>d</i> -Weinsäure) ..	2.99	4.40	26	Holmberg*
	2.93	4.23	20	Kuhn
	2.98	4.39	27	Eig. Mess. (Titr.)
	2.98	4.34	23	I. Jones u. F. G. Soper <sup>5)</sup>
<i>meso</i> -Weinsäure .....	3.19	4.85	45	Holmberg*
	3.11	4.80	48	Kuhn
	3.16	4.90	51	Eig. Mess. (Titr.)
	3.22	4.82	39	I. Jones u. F. G. Soper <sup>5)</sup>
<i>racem.</i> Dichlor-bernsteinsäure .....	1.46	3.00	35	Holmberg*
	1.43	2.75	21	Kuhn
	1.46	2.86	25	Eig. Mess. (Titr.)
	1.43	2.81	24	„ „ (Pufferlös.)
<i>meso</i> -Dichlor-bernsteinsäure .....	1.52	3.09	37	Holmberg*
	1.44	3.03	38	Kuhn
	1.49	2.97	30	Eig. Mess. (Titr.)
	(Darst. I) .....	1.52	2.92	25
(Darst. II) .....	1.49	2.96	29	„ „ (Titr.)
(Darst. II) .....	1.52	2.95	27	„ „ (Pufferlös.)
<i>racem.</i> Dibrom-bernsteinsäure .....	1.43	3.37	85	Holmberg*
	1.38	3.09	51	Kuhn
	1.43	3.24	65	Eig. Mess. (Titr.)
	1.42	3.24	66	„ „ (Pufferlös.)
<i>meso</i> -Dibrom-bernsteinsäure .....	1.43	2.87	27	Holmberg*
	1.45	2.62	15	Kuhn
	1.56	2.71	14	Eig. Mess. (Titr.)
	1.51	2.71	16	„ „ (Pufferlös.)
<i>racem.</i> = <i>d</i> -Dimethoxy-bernsteinsäure.	2.75	4.26	32	Eig. Mess. (Titr.)
	2.78	4.25	30	„ „ „
<i>meso</i> -Dimethoxy-bernsteinsäure .....	2.96	4.70	55	„ „ „
<i>racem.</i> Dimethyl-bernsteinsäure .....	3.94	6.20	181	R. Gane u. Ch. Ingold <sup>6)</sup>
<i>meso</i> -Dimethyl-bernsteinsäure .....	3.77	5.94	147	R. Gane u. Ch. Ingold <sup>6)</sup>
<i>racem.</i> Diäthyl-bernsteinsäure <sup>7)</sup> .....	3.51	6.60	1225	R. Gane u. Ch. Ingold <sup>6)</sup>
<i>meso</i> -Diäthyl-bernsteinsäure <sup>7)</sup> .....	3.63	6.46	673	R. Gane u. Ch. Ingold <sup>6)</sup>
<i>racem.</i> ( <i>trans</i> )-Cyclohexan-1.2-dioxy- dicarbonsäure-(1.2) .....	2.94	4.65	51	Hückel u. Lampert <sup>8)</sup>
<i>meso</i> -( <i>cis</i> )-Cyclohexan-1.2-dioxy- dicarbonsäure-(1.2) .....	3.08	4.99	81	Hückel u. Lampert <sup>8)</sup>

Pufferlösungen hergestellt, aus deren Wasserstoffaktivität die Dissoziationskonstanten ermittelt wurden. In diesem Falle enthielten die Lösungen eine gewisse Menge Neutralsalz-Zusatz. Die Werte beider Meßreihen stimmen vorzüglich überein. Ebenso gut ist die Übereinstimmung unserer Werte mit den Ergebnissen von Kuhn und Wagner-Jauregg, nur bei der *meso*-Dichlor-bernsteinsäure bestehen Unterschiede außerhalb der Meßfehler. Wir

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 1934, 1836 (dort auch Zusammenstellung über weitere Werte der Weinsäuren). <sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 2153.

<sup>7)</sup> Die Konfiguration ist durch Spaltung der *racem.* Form bewiesen: H. Wren u. J. W. C. Haller, Journ. chem. Soc. London 1937, 230.

<sup>8)</sup> a. a. O. Die Werte sind auf Aktivitäten umgerechnet.

haben durch erneute Darstellung der Säure unsere abweichenden Werte aber durchaus bestätigen können. Nach unseren Messungen ist das Verhältnis der ersten zur zweiten Konstanten bei der *racem.* und der *meso*-Dichlor-bernsteinsäure — innerhalb der Fehlergrenzen<sup>9)</sup> — als gleich anzusehen.

Betrachtet man die Ergebnisse von Holmberg, so ergibt sich dasselbe Bild wie bei den eigenen Messungen: bei den Weinsäuren ist der Quotient der *meso*-Form größer als der der *racem*-Form, bei den Dichlorsäuren haben beide Isomere den gleichen Quotienten und bei den Dibromsäuren ist der Quotient der *racem*-Form der größere. Auffällig ist die Übereinstimmung der nach ganz anderen Methoden gemessenen und unter ganz anderen Voraussetzungen berechneten Werte von Holmberg mit den potentiometrischen Daten. Seine Quotienten sind aber stets etwas höher als die nach den potentiometrischen Methoden. Darum darf die zahlenmäßige Übereinstimmung des Quotienten von Holmberg und Kuhn bei der *meso*-Dichlor-bernsteinsäure nicht als Bestätigung des Kuhnschen Wertes angesehen werden.

Die Hückelschen Werte an den Cyclohexan-dicarbonsäuren, die den Verhältnissen bei den Weinsäuren entsprechen und sich somit gut in den Rahmen einzupassen scheinen, werden bei der modellmäßigen Betrachtung besprochen.

Im folgenden möchten wir auf die Bedeutung dieses Quotienten eingehen, um so die zunächst formal eingeführte Zahl mit den Moleküleigenschaften in Beziehung zu setzen. Nach N. Bjerrum<sup>10)</sup> ist der Quotient der beiden Dissoziationskonstanten bei symmetrischen Dicarbonsäuren, dividiert durch einen statistischen Faktor 4, ein Maß für den Abstand der beiden Carboxylgruppen. Seine Berechnung, in die zur Charakterisierung des dielektrischen Verhaltens des Lösungsmittels nur die makroskopisch bestimmte Dielektrizitätskonstante eingeht, wurde von Ch. Ingold<sup>11)</sup> durch eingehende Diskussion des Verhaltens der polaren Lösungsmittelmoleküle in atomaren Dimensionen ergänzt. Bezeichnet man  $\log K_1/K_2 - \log 4 = p_2 - p_1 - 0.60 = n$ , so ist

$$n = 0.434 \frac{\epsilon \cdot \varphi(r)}{kT},$$

wobei  $\epsilon$  die Elementarladung,  $k$  die Boltzmannsche Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\varphi(r)$  das Potential ist, das durch die Ladung der einen dissoziierten Carboxylgruppe am Orte des zweiten Carboxyls im Abstände „ $r$ “ hervorgerufen wird. Voraussetzung ist, daß eine Beeinflussung der Carboxyle durch das Molekül nicht stattfindet, was aber nur bei stark polarisierbaren Molekülen, die Doppelbindungen oder gespannte Ringsysteme enthalten, zu erwarten ist<sup>12)</sup>. Dieses Potential ist für kleine Abstände eine sehr komplizierte Funktion des Abstandes, die Ingold in Form einer

<sup>9)</sup> Der Fehler in den  $p$ -Werten der Halogenbernsteinsäure ist mit  $\pm 0.05$  abzuschätzen, was ungefähr 20% Abweichung im Quotienten entspricht. Bei den schwächeren Säuren ist der Fehler im Einzelwert ungefähr halb so groß, so daß die Abweichung im Quotienten bis 10% beträgt.

<sup>10)</sup> Ztschr. physik. Chem. **106**, 219 [1923].

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London **1931**, 2179; vergl. I. Jones u. F. G. Soper, Journ. chem. Soc. London **1936**, 133.

<sup>12)</sup> H. Bode, Ztschr. physik. Chem. [A] **170**, 231 [1934].

Tabelle wiedergibt. Handelt es sich um Entfernungen der Carboxyle größer als 4 Å, so ist der Verlauf durch eine einfache Funktion darstellbar:

$$n = \frac{3.09}{r} \times 10^{-8} + \frac{0.693}{r^5} \times 10^{-41}.$$

Für  $r$  größer als 10 Å wird das zweite Glied sehr klein und ist zu vernachlässigen; man erhält die einfache von Bjerrum angegebene Formel.

Bei der modellmäßigen Auswertung der Ergebnisse möchten wir von der unsubstituierten Bernsteinsäure ausgehen. Bei vollkommen freier Drehbarkeit um die C—C-Achse könnten die Carboxyle Lagen einnehmen, die zwischen 3.23 Å und 5.78 Å liegen<sup>13)</sup>. Der aus den Dissoziationszahlen der Bernsteinsäure ( $p_1 = 4.06$  und  $p_2 = 5.23$ <sup>14)</sup>) berechnete Abstand ist  $r = 5.67$  Å, entspricht also einer durch die polaren Gruppen aufgehobenen freien Drehbarkeit zugunsten einer starren, möglichst gestreckten Form. Geht man zu symmetrisch disubstituierten Säuren durch Einführung weiterer Substituenten über, so wird diese bevorzugte Anordnung gestört werden können. Nur bei den *meso*-Formen ist ein entsprechender Ausgleich der polaren Gruppen möglich; diese *trans*-Stellung aller Substituenten, „absolute *trans*-Stellung“, ist auch energetisch am wahrscheinlichsten<sup>15)</sup>. Bei der *racem*-Form kann dieser Ausgleich nicht eintreten; der Abstand müßte stets kleiner sein als bei der *meso*-Form, wenn nicht Störungen anderer Art vorliegen. Hieraus folgt, daß der  $n$ -Wert oder auch der Quotient bei den *meso*-Isomeren modellmäßig kleiner als bei den *racem*-Formen sein müßte. Wir finden ein solches Verhalten aber nur bei den Dibrom- und den Diäthyl-bernsteinsäuren. Bei den ganz ähnlichen Dichlor- und Dimethyl-bernsteinsäuren sind Unterschiede im Abstand nicht mehr wahrzunehmen (vergl. Tafel 2).

Tafel 2.

Säure	$n$	Abstand der Carboxyle
Bernsteinsäure	0.66	5.67
<i>meso</i> -Dibrom-bernsteinsäure	0.58	6.2 ± 0.5
<i>racem</i> -Dibrom-bernsteinsäure	1.22	4.25 ± 0.05
<i>meso</i> -Diäthyl-bernsteinsäure	2.23	3.44
<i>racem</i> -Diäthyl-bernsteinsäure	2.49	3.31
<i>meso</i> -Dichlor-bernsteinsäure	0.83	5.1
<i>racem</i> -Dichlor-bernsteinsäure	0.82	5.1
<i>meso</i> -Dimethyl-bernsteinsäure	1.57	3.88
<i>racem</i> -Dimethyl-bernsteinsäure	1.65	3.80
<i>meso</i> -Dioxy-bernsteinsäure	1.07	4.6 ± 0.1
<i>racem</i> -Dioxy-bernsteinsäure	0.78	5.3 ± 0.2
<i>meso</i> -Dimethoxy-bernsteinsäure	1.14	4.4 ± 0.1
<i>racem</i> -Dimethoxy-bernsteinsäure	0.87	4.9 ± 0.2
<i>meso</i> -Dioxy-cyclohexandicarbonsäure	1.31	4.1
<i>racem</i> -Dioxy-cyclohexandicarbonsäure	1.11	4.4

<sup>13)</sup> Abstand C—C = 1.54 Å, Abstand C—O in der COOH-Gruppe = 1.0 Å.

<sup>14)</sup> H. W. Ashton u. J. R. Partington, Trans. Faraday-Soc. **30**, 601 [1934].

<sup>15)</sup> vergl. St. Goldschmidt, „Stereochemie“, Leipzig 1933, S. 47 ff.

Da die Momente von C-Br und C-Cl einerseits und von C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und C-CH<sub>3</sub> andererseits fast gleich sind, so darf man hieraus schließen, daß nicht die Größe des Momentes, sondern die Raumerfüllung der Substituenten das freie Durchdrehen beeinflusst; denn Brom und die Äthylgruppe sind größer als die Chlor- bzw. Methyl-Substituenten.

Es sei noch ausdrücklich betont, daß die angegebenen Abstände der Carboxyle nicht etwa feste Entfernungen sind, sondern daß — vielleicht mit Ausnahme der Bernsteinsäure — es sich vielmehr um Oszillationen um diese als Mittelwert aufzufassenden Abstände handelt.

Ganz eigentümliche Verhältnisse findet man bei den Säuren mit sauerstoffhaltigen Substituenten. Nun bilden diese auch in bezug auf andere Eigenschaften Ausnahmen. Man erklärt dieses eigentümliche Verhalten durch zwischen- oder innermolekulare Wirkungen der Hydroxylgruppe<sup>16)</sup>; die Assoziationsfähigkeit dieser Gruppe sowie ihre Fähigkeit zur Nebenvalenzbindung — auch innerhalb des Moleküls — ist durchaus nicht auf die hier besprochenen Oxysäuren beschränkt. Besonders charakteristisch ist die Ausnahmestellung der Dipolmomente der Weinsäure-ester gegenüber denen der Halogenbernsteinsäure-ester, welche letztere das modellmäßig zu erwartende Verhalten zeigen<sup>17)</sup>. Allerdings verschwindet beim Dipolmoment diese Ausnahmestellung bei dem Übergang zu den Dimethoxybernsteinsäureestern, während sich bei den Dissoziationskonstanten die Verhältnisse nicht ändern; denn die Quotienten der Dimethoxysäuren entsprechen denen der Weinsäuren. Diese überraschende Tatsache wird in einem anderen Zusammenhang weiter untersucht und scheint uns wichtig für die Diskussion des intermolekularen Valenzausgleichs im Weinsäure-Molekül, den man durch Annahme von fünf- oder sechsgliedrigen Nebenvalenzringen formuliert, aber stets unter der maßgeblichen Beteiligung der Hydroxylgruppen.

Betrachten wir abschließend die Ergebnisse von Hückel und Lampert, so können wir nach der gegebenen Deutung des Zusammenhanges der Quotienten der Dissoziationskonstanten mit dem Abstand der Carboxylgruppen keine unmittelbare Beziehung mit den Weinsäuren finden. Bei den Weinsäuren ist bei der Diskussion der Dissoziationskonstanten das Problem der freien oder behinderten Drehbarkeit, gegebenenfalls unter Hinzuziehung von innermolekularen Wirkungen, das entscheidende. Bei den Cyclohexan-dicarbonsäuren gibt es diese Frage nicht; die Abstände und damit die Quotienten sind durch den Molekülbau eindeutig festgelegt. Allerdings gibt die beim Cyclohexan vorhandene Mehrdeutigkeit<sup>18)</sup>, bedingt durch die Ausbildung der Wannens- oder Sessel-Form, nicht die Möglichkeit, genaue modellmäßige Abstände auszurechnen; bei den *o*-Dicarbonsäuren wird aber stets die Säure mit *cis*-ständigen Carboxylen einen kleineren Abstand haben als die mit *trans*-ständigen Gruppen, unabhängig davon, welche anderen Substituenten im Molekül vorhanden sind.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die von Kuhn und Wagner-Jauregg gefundene Regel nicht besteht. Es ist vielmehr modellmäßig zu

<sup>16)</sup> K. L. Wolf, Trans. Faraday Soc. **26**, 319 [1930]; vergl. Zusammenfassung I. Jones u. F. G. Soper, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1836.

<sup>17)</sup> K. L. Wolf u. W. Bodenheimer, Ztschr. physik. Chem., Bodenstein-Festbd., **620** [1931].

<sup>18)</sup> R. Kuhn u. A. Wassermann, Helv. chim. Acta **11**, 50 [1928].

erwarten, daß der Quotient der Dissoziationskonstanten symmetrisch disubstituierter Bernsteinsäuren bei der *meso*-Säure kleiner als bei der *racem*-Form ist, oder daß die Quotienten der beiden Säuren gleich sind. Dies wurde an den halogen- und alkylsubstituierten Säuren gezeigt. Tritt dagegen durch Ringschluß oder innere Nebervalenzbindung vollständige Aufhebung oder starke Behinderung der freien Drehbarkeit ein, so können sich die Verhältnisse verschieben, wie es bei den Cyclohexan-Derivaten gezeigt und modellmäßig zu erwarten ist und wie es zur Erklärung der anomalen Verhältnisse bei den Weinsäuren angenommen wird.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Säuren.

Die Darstellung der *racem*. Dichlor-bernsteinsäure geschah nach den Angaben von A. Michael und G. Tissot<sup>19</sup>). Die aus Wasser umkrystallisierte Säure schmolz unter Zers. bei 175<sup>0</sup>.

Die *meso*-Dichlor-bernsteinsäure wurde, wegen der Abweichung von den Ergebnissen von Kuhn und Wagner-Jauregg, zweimal dargestellt, beide Male nach der Vorschrift von E. M. Terry und L. Eichelberger<sup>20</sup>). Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz die Säure der ersten Darstellung — im zugeschmolzenen Röhrchen — bei 207—208<sup>0</sup>, die der zweiten Darstellung bei 208—209<sup>0</sup>. Die Schmelzpunkte blieben nach weiterem Umkrystallisieren konstant.

0.2117 g Säure (I): 18.18 ccm NaOH ( $n = 0.1245$ ) (potentiometrisch ermittelt). — 0.1519 g Säure (I): 0.2365 g AgCl, 0.2982 g Säure (II): 0.4584 g AgCl, 0.0923 g Säure (II): 7.87 ccm NaOH.

$C_4H_4O_4Cl_2$ .	Ber. Mol.-Gew.	186.9,	Cl	37.9,
	Gef. „	(I) 186.9, (II) 188.2,	„ (I) 38.5, (II) 38.0.	

Bei den anderen drei halogenierten Bernsteinsäuren wurden in gleicher Weise das Molekulargewicht und der Halogengehalt bestimmt.

Die *racem*. Dibrom-bernsteinsäure wurde nach den Angaben von A. McKenzie<sup>21</sup>) bereitet. Nach diesen Verfahren soll man von dem *meso*-Isomeren freie racemische Säure erhalten. Die Säure wurde aus Essigester umkrystallisiert, Schmp. 164—165<sup>0</sup>.

Die Darstellung der *meso*-Dibrom-bernsteinsäure erfolgte nach der Vorschrift von A. v. Baeyer<sup>22</sup>). Zur Reinigung wurde das erhaltene Produkt, das mit 1% Fumarsäure verunreinigt sein soll, nach C. Musante<sup>23</sup>) aufgearbeitet. Die Säure schmolz im geschlossenen Röhrchen bei 250—252<sup>0</sup>.

Für die Messung der *d*- und *meso*-Weinsäure wurden Präparate von Kahlbaum umkrystallisiert. *d*-Weinsäure: Schmp. 169<sup>0</sup>; *meso*-Weinsäure (in der Pistole getrocknet): Schmp. 141—143<sup>0</sup>.

Die *meso*-Dimethoxy-bernsteinsäure wurde nach der Vorschrift von Th. St. Patterson und D. Ch. Patterson<sup>24</sup>) dargestellt. Aus dem Silbersalz durch Methylieren mit Methyljodid bei Gegenwart von Silberoxyd erhält man den Methylester, der durch Barytwasser verseift wird. Hieraus

<sup>19</sup>) Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 393 [1892].

<sup>20</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1067 [1925].

<sup>21</sup>) Journ. chem. Soc. London **101**, 1199 [1912]. <sup>22</sup>) B. **18**, 677 [1885].

<sup>23</sup>) Gazz. chim. Ital. **65**, 199 [1935] (C. **1935** II, 1162).

<sup>24</sup>) Journ. chem. Soc. London **107**, 149 [1915].

bildet sich durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure die freie Säure. Zur Reinigung wurde diese aus Essigester umkrystallisiert: Schmp. 159—160°.

Nach einem Vorschlag derselben Autoren wurde versucht, die *d*-Dimethoxy-bernsteinsäure auf ähnliche Weise zu erhalten. Die Ausbeute war sehr schlecht, weil ein großer Teil der Weinsäure zum Oxalsäure-dimethylester oxydiert worden war. Trotzdem wurde der Versuch aufgearbeitet; die Säure (Darstellung I) aus Essigester umkrystallisiert: Schmp. 151—152°. Eine zweite Darstellung ging von der Vorschrift von Th. Purdie und J. C. Irvine<sup>25)</sup> aus. Es erwies sich als wichtig, zur Erzielung eines reinen Produktes, wie es die Autoren angeben, die Methylierung zu wiederholen. Dabei stieg die Drehung des Äthylesters der Säure von  $[\alpha]_{22.2}^D$ : 96.64° auf  $[\alpha]_{23.0}^D$ : 98.04°. Die Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 158°.

#### Bestimmung der Dissoziationskonstanten.

Die Dissoziationskonstanten wurden nach zwei Verfahren bestimmt, mit Hilfe von Pufferlösungen und durch Messung der Neutralisationskurven.

Einige Vorversuche hatten ergeben, daß die potentiometrischen Messungen nicht mit der Wasserstoff-Elektrode ausgeführt werden können; das Potential sank während der Messung rasch ab. Die Ursache wurde in einer katalytischen Zersetzung der Säuren gefunden. Deshalb wurde die Chinhydron-Elektrode benutzt. Die Pufferlösungen waren äquimolar an Säure und primärem Salz bzw. an primärem und sekundärem Salz. Außerdem waren die Lösungen  $\frac{1}{10}$ -n. an Kaliumchlorid. Als Bezugs-elektrode wurde eine gesättigte Kalomel-Elektrode benutzt. Die zu messende Kette befand sich in einem Thermostaten von 20°. Die Ausführung der Messung und die Berechnung wurde in der schon beschriebenen Weise durchgeführt<sup>26)</sup>.

Für die Titrationsen wurde ein Gefäß benutzt, wie es von Ashton und Partington<sup>14)</sup> angegeben worden ist. Gemessen wurde ebenfalls gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode. Die Titrationselektrode war aus den obigen Gründen auch eine Chinhydron-Elektrode. Die Lösungen wurden durch Auflösen der reinen Säuren hergestellt, enthielten also keinen Zusatz von Neutralsalz. Zur Rührung wurde sauerstoffreier Stickstoff eingeleitet. Es wurden für jede Titration 40 ccm Säurelösung vorgelegt und mit Natronlauge titriert.

Als „thermodynamische“ Dissoziationskonstanten werden definiert

$$K_1 = \frac{a_H \cdot a_{HR'}}{a_{H_2R}} = \frac{c_H \cdot c_{HR'}}{c_{H_2R}} \cdot \frac{f_H \cdot f_{HR'}}{f_{H_2R}} = K_{1i} \cdot \frac{f_H \cdot f_{HR'}}{f_{H_2R}} \quad \text{und}$$

$$K_2 = \frac{a_H \cdot a_{R''}}{a_{HR'}} = \frac{c_H \cdot c_{R''}}{c_{HR'}} \cdot \frac{f_H \cdot f_{R''}}{f_{HR'}} = K_{2i} \cdot \frac{f_H \cdot f_{R''}}{f_{HR'}}$$

wobei „a“ die Aktivitäten der im Index bezeichneten Stoffe sind und „c“ deren molare Konzentration. Die thermodynamische, auf Aktivitäten bezogene Dissoziationskonstante ist unabhängig von den Konzentrationen und auch von der Meßmethode. Die Umrechnung auf diese allein interessierende Konstante kann in zweifacher Weise geschehen, entweder man extrapoliert auf unendliche Verdünnung oder rechnet von den Konzentrationen auf Aktivitäten mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten um. In dieser Arbeit wurde

<sup>25)</sup> Journ. chem. Soc. London **79**, 958 [1901].

<sup>26)</sup> H. Bode, B. **67**, 332 [1934].

die letzte Methode gewählt. Die Umrechnung geschah mit den Formeln für die Aktivitätskoeffizienten nach Debye-Hückel. Für die AK. der Ionen in den Pufferlösungen wurde wegen der größeren Ionenkonzentrationen der Ausdruck gewählt:

$$-\log f_i = \frac{0.500 \times z_i^2 \sqrt{\Gamma}}{1 + 0.330 \times a \times 10^8 \sqrt{\Gamma}}; \quad a = 4.0 \times 10^{-8} \text{ (gültig für } n_{/10}\text{-KCl-Lösungen);}$$

bei den Titrationen sind die Konzentrationen wesentlich kleiner, und die Umrechnung wurde mit der einfachen Formel durchgeführt:

$$-\log f_i = 0.500 \times z_i^2 \times \sqrt{\Gamma}, \text{ wobei } \Gamma = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

Der AK. der undissoziierten Säure wird = 1 gesetzt.

Auf die Ausrechnung der Pufferlösungen ist schon oben kurz hingewiesen worden. Die Berechnungen der Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren aus den Titrationskurven sind zum ersten Male von Fr. Auerbach und E. Smolczyk<sup>27)</sup> durchgeführt worden. Sie haben in ihrer Ableitung eine Vereinfachung eingeführt, die für die vorliegenden Säuren unzulässig ist, weil es sich um verhältnismäßig starke organische Säuren handelt. Wir haben die von H. Th. St. Britton<sup>28)</sup> angegebenen Gleichungen benutzt, die diese Vernachlässigung nicht enthalten. Es ist in der eben gewählten Bezeichnung

$$K_{11} = \frac{D}{K_2 B - A} \quad \text{und} \quad K_{21} = \frac{D + K_1 A}{K_1 B},$$

wobei A, B und D Abkürzungen sind mit der Bedeutung  $A = h(a+h-c)$ ,  $B = 2c - (a+h)$ ,  $D = h^2(a+h)$ ; a, c und h sind die jeweiligen Konzentrationen an Alkali, Säure und Wasserstoffion. Es müßte also zur Berechnung der einen Konstanten die andere bekannt sein. Man kann aber auch die Werte von zwei verschiedenen Punkten wählen, der besten Meßbarkeit wegen an den Punkten der viertel und dreiviertel Neutralisation, weil hier die Pufferung am besten ist.

Bei der Mitteilung der Versuchsdaten möchten wir uns auf die Ergebnisse bei den neu gemessenen Dimethoxy-bernsteinsäuren und auf die von Kuhn und Wagner-Jauregg abweichenden Befunde bei der meso-Dichlor-bernsteinsäure beschränken.

Messung mit Pufferlösungen:

meso-Dichlor-bernsteinsäure (II. Darst.)

$p_1 = 1.52$ ;  $p_2 = 2.95$ .

b	e	pH	$-\log f'$	Korr.	$p_1$
57.16	357.0	1.660	0.138	0.272	1.526
43.97	354.5	1.702	0.134	0.334	1.501
35.73	351.5	1.754	0.131	0.357	1.528
22.56	346.0	1.849	0.125	0.455	1.519
b	c	pH	$-\log f'/f''$	Korr.	$p_2$
25.06	297.0	2.692	0.429	0.060	2.962
20.89	297.0	2.692	0.417	0.060	2.932
19.61	295.5	2.718	0.414	0.055	2.960

Hierin bedeuten: b die Konzentration der Säure und des primären Salzes bzw. die Konzentration des primären und sekundären Salzes in Millimol/l, e die E.M.K. in Millivolt,

<sup>27)</sup> Ztschr. physik. Chem. **110**, 72 [1924].

<sup>28)</sup> Journ. chem. Soc. London **1925**, 1896.

$f'$  und  $f''$  sind die Aktivitätskoeffizienten des primären und des sekundären Ions, die Korrekturglieder entsprechen den Ausdrücken bei  $p_1$ :

$$-\log \frac{b+h}{b(1+3K_2/a_H) - h(1+K_2/a_H)} \quad \text{und bei } p_2:$$

$$-\log \left[ \frac{b+h}{b-h} \left\{ 1 + \left( 2 + \frac{b-h}{b+h} \right) \frac{a_H \cdot f'}{K_1} \right\} \right]$$

Potentiometrische Titrationsen:

Die einzelnen Spalten enthalten: ccm Natronlauge von der Normalität  $n$ ,  $e$  die Spannung in Millivolt, den daraus berechneten  $p_H$ -Wert und den Aktivitätskoeffizienten der  $H^+$ -Konzentration in der Lösung.

*meso*-Dichlor-bernsteinsäure (II. Darst.).

Anfangskonz. 12.35 MM/l;  $n = 0.1245$ ;  $t = 20^\circ$

$p_1 = 1.49$ ;  $p_2 = 2.96$ .

ccm	e	$p_H$	$-\log f$	ccm	e	$p_H$	$-\log f$
1.8	326.7	2.182	0.057	5.7	285.5	2.890	0.076
1.9	325.5	2.196	0.057	5.8	283.5	2.924	0.077
2.0	325.0	2.211	0.057	5.9	281.5	2.954	0.077
2.1	324.1	2.225	0.057	6.0	279.8	2.989	0.078
2.2	323.2	2.242	0.057	6.1	278.0	3.020	0.078

*meso*-Dimethoxy-bernsteinsäure.

Anfangskonz. 16.27 MM/l;  $n = 0.1064$ ;  $t = 21^\circ$ .

$p_1 = 2.96$ ;  $p_2 = 4.70$ .

ccm	e	$p_H$	$-\log f'$	ccm	e	$p_H$	$-\log f'$
2.9	281.0	2.969	0.045	8.9	194.5	4.458	0.069
3.0	280.0	2.986	0.045	9.0	193.0	4.484	0.070
3.1	278.5	3.012	0.046	9.1	192.0	4.501	0.070
3.2	277.5	3.029	0.046	9.2	190.5	4.527	0.070
3.3	276.0	3.055	0.047	9.3	189.5	4.544	0.071

*d*-Dimethoxy-bernsteinsäure (II. Darst.).

Anfangskonz. 16.27 MM/l;  $n = 0.1045$ ;  $t = 21^\circ$ .

$p_1 = 2.78$ ;  $p_2 = 4.25$ .

ccm	e	$p_H$	$-\log f'$	ccm	e	$p_H$	$-\log f'$
3.0	290.0	2.812	0.046	9.3	214.0	4.122	0.071
3.1	288.5	2.838	0.046	9.4	212.0	4.156	0.071
3.2	287.5	2.864	0.047	9.5	211.0	4.173	0.072
3.3	286.0	2.881	0.047	9.6	210.0	4.191	0.072
3.4	285.0	2.898	0.048	9.7	208.5	4.217	0.072