

Sdp.₇₄₅ 122.7° (Dionneau⁷): 125°. d_4^{20} 0.7921. n_D^{20} 1.40833, n_D^{15} 1.41092, n_D^{10} 1.41670, n_D^0 1.42185. M_x 35.57 (ber. 35.50), M_{11} 35.76 (35.70), M_{β} 36.21 (36.15), M_{γ} 36.60 (36.53).

$C_7H_{14}O$. Ber. C 73.61, H 12.37. Gef. C 73.73, H 12.32.

Methyläther des Hepten-(1)-ols-(7): Der Monomethyläther des Tetramethylenglykols⁹) wurde nach dem früheren Verfahren in den Methyl-[4-chlor-butyl]-äther verwandelt und weiter entsprechend der Synthese des vorangehenden Äthers verfahren. Die Bildung der Magnesiumverbindung verlief schon etwas träger, und ebenso die Reaktion mit Allylbromid. Zuerst wurde unter vermindertem Druck destilliert (Sdp.₁₆ 49.6°) und danach unter gewöhnlichem Druck am Dephlegmator: Sdp.₇₅₁ 147.6°. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Ausb. analysenrein 56% d. Theorie. d_4^{20} 0.7993. n_D^{20} 1.41551, n_D^{15} 1.41818, n_D^{10} 1.42382, n_D^0 1.42899. M_x 40.19 (ber. 40.10), M_D 40.41 (40.32), M_{β} 40.89 (40.82), M_{γ} 41.33, (41.26).

$C_8H_{16}O$. Ber. C 74.93, H 12.58. Gef. C 74.81, H 12.59.

Methyläther des Octen-(1)-ols-(8): Darstellung vom Methyl-[5-chlor-amyl]-äther ausgehend wie bei dem vorangehenden Äther. Die Reaktionen waren träger und die Reindarstellung schwieriger, weil der Siedepunkt des Chlorids (Sdp.₇₅₈ 168°) demjenigen des Äthers (Sdp.₇₆₃ 170.9°) nahezu gleichkommt. Die Anwendung des Bromids wäre deshalb vorzuziehen. Sdp.₆ 53.6°, Sdp.₇₆₃ 170.9°. d_4^{20} 0.8054. n_D^{20} 1.42072, n_D^{15} 1.42340, n_D^{10} 1.42897. M_x 44.73 (44.69), M_{11} 44.98 (44.94), M_{β} 45.49 (45.48).

$C_8H_{16}O$. Ber. C 75.98, H 12.76. Gef. C 76.10, H 12.79.

15. Charley Gustafsson: Bestimmung der Bruttodissoziationskonstante einiger Enolbetainiumchloride.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsinki, Finnland.]
(Eingegangen am 26. November 1943.)

Aminosäuren, Betaine und ähnliche Verbindungen mit Zwitter-Ion-Struktur liefern mit Mineralsäuren Oniumsalze, deren Kation ein dissoziierbares Proton enthält. Die Konzentrationsdissoziationskonstante dieser sog. Kationsäuren kann nach N. Bjerrum¹⁾ durch die Formel

$$\frac{[H^+] \times [B]}{[HB^+]} = K \quad (1)$$

definiert werden.

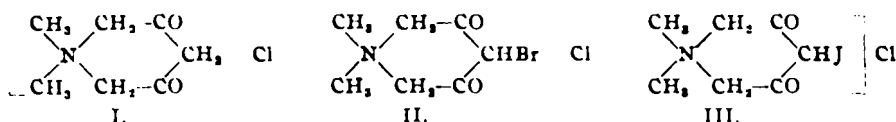
Die Dissoziationskonstante solcher Kationsäuren, deren saure Funktion von einer Carboxylgruppe gebildet wird, liegt in der Größenordnung $10^{-1.5}$ bis $10^{-3.5}$. Die positiv geladene Ammoniumgruppe wirkt also auf die Acidität der Carboxylgruppe erhöhend, was darauf zurückzuführen ist, daß die elektrostatische Anziehung zwischen den Wasserstoff-Ionen und den Zwitter-Ionen kleiner als die Anziehung zwischen Wasserstoff-Ionen und gewöhnlichen, negativ geladenen Anionen ist, was die Dissoziationsarbeit vermindert. Derselbe acidifizierende Effekt ist auch in solchen Fällen zu erwarten, wo die protonen-abbauende Gruppe der Kationsäure nicht aus einer Carboxyl-, sondern

⁹) B. 71, 574 [1938].

¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 104, 147 [1923].

aus einer Phenolhydroxyl- oder einer enolisierenden Gruppe besteht. Und tatsächlich werden viele Phenol- und Enolbetainiumsalze als sehr saure Verbindungen beschrieben. Auch zeigten orientierende Versuche²⁾, daß die Dissoziationskonstante des 1.1-Dimethyl-3.5-dioxo-piperidiniumchlorids (I) von derselben Größenordnung ist wie diejenige des Glykokollbetainiumchlorids. Eine nähere Untersuchung dieses Problems ist deshalb von Interesse.

Im folgenden wird die Bestimmung der Dissoziationskonstanten einiger Enolbetainiumchloride beschrieben, nämlich von 1.1-Dimethyl-3.5-dioxo-piperidiniumchlorid (I) sowie dessen in 4-Stellung monobromiertem (II) und monojodiertem (III) Derivat. Da die Kationsäure in gelöstem Zustand in



diesem Falle aus zwei sauren Formen, der Enol- und Ketoform besteht, erhält man bei der Messung den Wert der Bruttodissoziationskonstante, die aus den empirischen Dissoziationskonstanten der beiden Komponenten zusammengesetzt ist^{2) 3)}.

Die Versuche schließen sich nahe an eine Arbeit von O. Weider über die Säurestärke des Glykokollbetainiumchlorids⁴⁾ an. Um jede etwaige hydrierende oder reduzierende Einwirkung auf die Enolbetaine auszuschließen, wurden jedoch die Messungen nicht mit einer Wasserstoffelektrode, sondern mit einer „Jenaer Niederohmigen Glaselektrode“ ausgeführt, die von der Fabrik fertig mit Pufferlösung gefüllt geliefert wurde. Die Versuchstemperatur betrug 20°, die Ionennormalität sämtlicher Lösungen 0.1. Nach O. Weider sind die Temperatur- und Salzkoeffizienten wenigstens für Glykokollbetainiumchlorid sehr klein, und die Konzentrations- und die wirklichen Dissoziationskonstanten unterscheiden sich nicht merkbar voneinander. Aus den Messungsergebnissen wurde die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösungen mittels der Formel

$$\text{pH} = 2.000 \frac{(E_x - E_{Dx}) - (E_v - E_{Dv})}{58.1} \quad (2)$$

berechnet. Der Index x bezieht sich auf die Versuchslösungen, der Index v auf eine Veibellösung (0.01-n.HCl, 0.09-n.KCl), deren Potential gegen die Kalomelektrode mit der Glaselektrode gemessen wurde. Die Diffusionspotentiale E_{Dx} und E_{Dv} sind nach Hendersons Formel⁵⁾ berechnet worden.

²⁾ Ch. Gustafsson, Dissertat. Helsinki 1937.

³⁾ Ch. Gustafsson, Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 47, 12 [1938]; K. J. Pedersen, Trans. Faraday Soc. 34, 237 [1938]; G. Schwarzenbach u. K. Lutz, Helv. chim. Acta 23, 1147 [1940].

⁴⁾ B. 68, 263 [1935]; vergl. a. N. Bjerrum u. A. Unmack, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 9, 1 [1929].

⁵⁾ A. Stählers, Handbuch d. Arbeitsmeth. d. anorg. Chemie III, 863 [1914]. Die Werte für die Beweglichkeiten der Wasserstoff-, Kalium- und Chlor-Ionen sind den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, Hauptwerk, S. 1105 [1923], entnommen. Die unbekanntenen Ionenbeweglichkeiten der Betainium-Ionen sind vernachlässigt worden, was jedoch kaum größere Fehler als höchstens etwa 0.1 mV verursachen dürfte.

Die Herstellung der Versuchslösungen geschah so, daß wäßrige Lösungen von 1.1-Dimethyl-3.5-dioxo-piperidiniumbetain bzw. ihrer in 4-Stellung monobromierten bzw. monojodierten Derivate⁶⁾ mit äquivalenten Mengen Salzsäure versetzt wurden und die Ionennormalität mit einer KCl-Lösung und Wasser auf 0.1 eingestellt wurde. Um die Genauigkeit der Messungen kontrollieren zu können, wurde gleichzeitig und in derselben Apparatur auch die Dissoziationskonstante des Glykokollbetainiumchlorids bestimmt. Zur Verwendung gelangte folgende Elektrodenkette:

Hg, HgCl, 0.1-n. KCl | 3.5-n. KCl | 0.1-n. (KCl + Betainiumchlorid) | Glaselektrode
 $E_V = -59.8 \text{ mV}$, $E_{DV} = +0.6 \text{ mV}$.

Substanz	Betainiumchlorid	KCl	E_x	E_{Dx}	ΔE	p_{H^+}	p_K	
Glykokollbetainiumchlorid	0.01	0.09	-50.4	0.4	+ 9.6	2.165	1.829	Mittelwert $p_K = 1.82$; $K = 1.51$
	0.02	0.08	-63.3	0.6	- 3.5	1.940	1.811	
	0.02	0.08	-63.2	0.6	- 3.4	1.941	1.813	
	0.03	0.07	-69.9	+0.7	-10.2	1.824	1.824	
I	0.01	0.09	-53.0	0.4	+ 7.0	2.120	1.625	Mittelwert $p_K = 1.62$; $K = 2.40$
	0.02	0.08	-66.3	0.7	- 6.6	1.886	1.617	
	0.02	0.08	-66.3	0.7	- 6.6	1.886	1.617	
	0.03	0.07	-73.8	0.9	-14.3	1.754	1.601	
II	0.01	0.09	-59.7	0.6	+ 0.1	2.002	Vollständig diss.	
	0.02	0.08	-76.6	1.2	-17.4	1.701		
	0.03	0.07	-86.8	1.7	-28.1	1.516		
III	0.01	0.09	-59.9	0.6	- 0.1	1.998	Vollständig diss.	
	0.02	0.08	-76.7	1.2	-17.5	1.699		
	0.03	0.07	-86.5	1.7	-27.8	1.522		

Die Übereinstimmung mit den Messungen von O. Weider, die für Glykokollbetainiumchlorid bei Temperaturen zwischen 0° und 25° und bei Ionennormalitäten zwischen 0.01 und 0.1 $p_K = 1.84$ ergeben haben, ist befriedigend.

Die Bruttodissoziationskonstante des Enolbetainiumchlorids (I) ist etwas größer als die des Glykokollbetainiumchlorids, trotzdem enolisierende Verbindungen im allgemeinen viel schwächere Säuren als die Carbonsäuren darstellen. Eine Ausnahme bilden jedoch viele endocyclische β -Diketone, deren Säurestärke oft von derselben Größenordnung wie die der Carbonsäuren ist⁷⁾. Die Ammoniumgruppe in der Verbindung I wirkt also offenbar in etwa demselben Maße acidifizierend auf die enolisierbare Gruppe wie die Ammoniumgruppe in den Mineralsäure-Verbindungen der Carboxylbetaine und der Aminosäuren.

Die halogenierten Enolbetainiumchloride scheinen wenigstens in verdünnten Lösungen vollständig dissoziiert zu sein. Die Einführung von Halogenatomen in das Molekül erhöht im allgemeinen die Säurestärke von Säuren. Es läßt sich denken, daß dies in hohem Maße der Fall ist, wenn

⁶⁾ Ch. Gustafsson, B. 70, 1591 [1937].

⁷⁾ R. v. Schilling u. D. Vorländer, A. 308, 184 [1899]; G. Schwarzenbach u. K. Lutz, Helv. chim. Acta 23, 1162 [1940].

das Halogenatom wie in den Ketoformen der hier untersuchten Verbindungen unmittelbar mit demjenigen Kohlenstoffatom verbunden ist, welches das dissoziierbare Proton trägt, und in dessen Enolform eine leicht polarisierbare Doppelbindung das halogensubstituierte und das hydroxyltragende Kohlenstoffatom voneinander trennt. Obwohl die halogenierten Enolbetainiumchloride zufolge der gemeinsamen acidifizierenden Wirkung des Halogenatoms und der Ammoniumgruppe in Lösung vollständig in halogeniertes Enolbetain und Chlorwasserstoff gespalten zu sein scheinen, sind sie doch, wie die unten beschriebenen Versuche erweisen, in festem Zustand gut kristallisierende und beständige Verbindungen.

1.1-Dimethyl-3.5-dioxo-4-brom-piperidiniumchlorid: Bromiertes Enolbetain wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einem Überschuß verd. Salzsäure versetzt, bei Zimmertemp. im Vakuumexsiccator (10 mm) über festem NaOH zur Trockne verdunstet und zwei Tage über BaO im Vak. (1 mm) stehengelassen. Farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln mit stark saurem Geschmack. Bei 170° tritt Gelbfärbung ein, bei 202—205° Schmelzen unter vollständigem Zerfall.

61.3 mg verbr. 2.42 ccm 0.0993-n. NaOH. — Ber. Äquiv.-Gew. 256.5. Gef. Äquiv.-Gew. 255.4

1.1-Dimethyl-3.5-dioxo-4-jod-piperidiniumchlorid: Aus jodiertem Enolbetain wie vorstehend. Farblose, glänzende, in Wasser lösliche Nadeln mit stark saurem Geschmack. Bei 110° tritt Gelbfärbung ein, bei etwa 170° Schmelzen unter vollständigem Zerfall.

291.9 mg verbr. 9.75 ccm 0.0993-n. NaOH. — Ber. Äquiv.-Gew. 303.5. Gef. Äquiv.-Gew. 301.5.

Die benutzten Enolbetainpräparate waren nach einem früher beschriebenen Verfahren⁶⁾ dargestellt und wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt. Das Glykokollbetainiumchlorid war ein Präparat für medizinische Zwecke. Es wurde mehrere Male aus Äthanol-Wasser umkristallisiert und seine Reinheit durch Titrierung mit Natronlauge kontrolliert.

Hrn. Professor N. J. Toivonen, der mir Arbeitsplatz, Gerät und Material zur Verfügung gestellt und dadurch diese Arbeit ermöglicht hat, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

16. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, IX. Mittell.*): Über die Umsetzung der Peroxyde mit Bleitetraacetat und mit Hydroxylamin.

(Aus d. Privatlaborat. Dr. W. Treibs, Freiburg und Miltitz.)
(Eingegangen am 17. Dezember 1943.)

Die Frage, ob bei der Autoxydation der sauerstoffaktiven Säuren bzw. ihrer Alkylester Hydroperoxyde oder Äthylenperoxyde entstehen, ist noch nicht restlos geklärt. Die refraktometrische Untersuchung des Autoxydationsverlaufs der Methylester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure¹⁾ ergab beim Übergang in das Monoperoxydstadium nur geringe Absättigung des Ungesättigtheitsgrades, weshalb K. Täufel²⁾ erneut die Bildung von

*) VIII. Mittell.: B. 76, 1164 [1942].

1) B. 76, 331 [1942].

2) Fette u. Seifen 50, 387 [1943].