

Die Genauigkeit der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde bereits früher¹⁾ diskutiert. Aus den dort angegebenen Gründen müssen bei den Kupplungen mit 2,6-Naphtolsulfosäure für Fehlerquellen die gleichen Grenzen ($\pm 15\%$) angenommen werden. Da der damals noch unerklärte Gang der bei verschiedenen Zeitpunkten nun durch die oben erklärte Berücksichtigung der parallelen Nebenreaktionen weitgehend ausgeschaltet werden konnte, darf bei allen Reaktionen mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure, die oberhalb des Puffergebietes dieser Komponente ($pK = 3,79$) ausgeführt werden, eine Fehlermöglichkeit von 10% angenommen werden: Diese Kupplungen sind ja unabhängig von der Genauigkeit der pH- und pK-Bestimmungen.

Auf die Geschwindigkeiten der Nebenreaktionen dieser Kupplungen, deren Konstante k_N analog wie k_X berechnet werden kann, sind wir hier nicht eingegangen, da wir diese Vorgänge in grösserm Zusammenhang und mit andern Methoden untersuchen möchten.

SUMMARY.

1. The coupling rates of 11 substituted benzene diazonium ions with 2,6-naphtylaminesulphonic acid and with 2,6-naphtolsulphonic acid are measured under the same conditions (ionic strength = 0.25 ; $20.0^\circ C$).

2. In contrast to the reactions with other coupling components the rate constants of the mentioned coupling reactions agree with *Hammett's* equation for substituted benzene derivatives.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

214. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen.

1. Mitteilung.

Das dielektrische Inkrement von Aminosäuren in Lösungsmittelgemischen

von T. Gäumann²⁾ und Hs. H. Günthard.

(17. IX. 53.)

Die erste Messung der Dielektrizitätskonstante einer wässrigen Aminosäurelösung erfolgte durch *Hedestrand*³⁾. Später wurden die Messungen an wässrigen Lösungen und z. T. an Lösungen von Aminosäuren in Mischungen von Wasser-Alkohol und Wasser-Dioxan weiter ausgedehnt, wobei insbesondere die Arbeiten von *Devoto* und *Wyman*⁴⁾ zu erwähnen sind. Alle derartigen Untersuchungen ergaben überein-

¹⁾ Helv. **35**, 1222 (1952).

²⁾ Auszug aus der Dissertation von T. Gäumann, ETH. 1953, Nr. 2269.

³⁾ G. Hedestrand, Z. physikal. Ch. **135**, 36 (1928).

⁴⁾ Zusammenstellung der bisher gemessenen Resultate: J. Wyman, Chem. Rev. **19**, 213 (1936); E. J. Cohn & J. T. Edsall, Proteins, Amino Acids and Peptides as Dipolar Ions, New York 1943; G. Oster & J. Kirkwood, Am. Soc. **66**, 946 (1944).

stimmend einen linearen Zusammenhang zwischen der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ der Lösung und der Konzentration c der Aminosäure:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \delta \cdot c. \quad (1)$$

Die Grösse δ wird als dielektrisches Inkrement bezeichnet. Es scheint bisher noch nicht gelungen zu sein, eine theoretisch zuverlässige Beziehung zwischen dem dielektrischen Inkrement und dem Dipolmoment der gelösten Substanz herzustellen. Die bis heute bekannt gewordenen dielektrischen Theorien von stark polaren Mischungen stossen auf die Schwierigkeit, den Einfluss der den Dipol umgebenden Molekel abzuschätzen. Das Ziel einer Reihe von Arbeiten in unserem Laboratorium ist, einen Beitrag zu diesem Problemkreis zu leisten. In der vorliegenden ersten Arbeit wird die Abhängigkeit des dielektrischen Inkrementes von Glycin, ϵ -Aminocapronsäure, δ -Aminopelargonensäure und Harnstoff vom verwendeten Lösungsmittelgemisch untersucht.

Experimentelles.

1. Messgeräte. Die Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde mit Hilfe einer Zwillings-T-Brücke¹⁾ vorgenommen. Einzelheiten über Konstruktion und Eigenschaften der von uns selbst hergestellten Brücke, sowie die Eichung und die Art der verwendeten Korrekturen werden wir an anderer Stelle veröffentlichen. Als Signalgenerator wurde ein selbstgebauter, dreistufiger, quartzgesteuerter Oszillator mit einer niederohmigen Anodenbasisschaltung als Ausgangsstufe verwendet. Zum Nachweis der Ausgangsspannung an der Brücke diente ein Radioempfänger, Hallierafters Typ SX40, und ein S-Meter eigener Konstruktion. Die Messzelle bestand aus zwei konzentrischen, vergoldeten Zylindern²⁾; Messzelle und Brücke wurden mit Hilfe eines Wassermantels auf $25,0^0 \pm 0,1^0$ konstant gehalten.

Zur Messung der Quarzfrequenzen verwendeten wir ein Frequency Meter SCR 221 mit Eich-tabelle des U. S. Signal Corps.

Die Dichten wurden in U-förmigen Pyknometern von 6 resp. 20 cm³ Volumen bei $25,0^0 \pm 0,1^0$ bestimmt. Die Eichung erfolgte gegen Wasser.

2. Lösungsmittel. Wasser: Das als Eichsubstanz für Dichte- und Dielektrizitätskonstante verwendete Wasser wurde durch zweimalige Destillation, wovon die zweite über Kaliumpermanganat, gereinigt und zeigte eine spezifische Leitfähigkeit von $1 \dots 3 \cdot 10^{-6}$ ohm \cdot cm.

Äthanol: Verwendet wurde ein Produkt der Firma *Fluka* (reinst, absolut), wobei wir nicht versuchten, kleinste Spuren von Wasser daraus fernzuhalten.

Dioxan: Zur Herstellung von reinem Dioxan wurde ein technisches Produkt durch eine *Podbielniak*-Kolonnen mit einem Rücklaufverhältnis von ca. 75 destilliert und die konstant siedende Mittelfraktion einmal ausgefroren³⁾.

3. Substanzen. Die verwendeten Aminosäuren wurden zum Teil selbst hergestellt, zum Teil stammten sie von den Firmen *Eastman Kodak* und *Light*. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation, Umfällung und Sublimation im Hochvakuum. Als wirksamstes Verfahren erwies sich mehrmaliges Umfällen aus Wasser-Äthanol mit Äther oder aus Wasser mit Aceton und anschliessende Sublimation bei höchstens 120^0 im Hochvakuum³⁾.

¹⁾ Beschrieben von *D. B. Sinclair*, Proc. Inst. Rad. Eng. **28**, 497 (1940).

²⁾ *T. Gäumann & Hs. H. Günthard*, Helv. **33**, 1985 (1950); **34**, 39 (1951).

³⁾ Die Sublimation als Reinigungsmethode ist nur bei den höheren Aminosäuren mit Erfolg anwendbar, da sich bei den α -Aminosäuren stets gewisse Mengen von Diketo-piperazinen bilden.

Durch sehr langsames Umfällen bei 0° konnte vermieden werden, dass sich die Aminosäuren als flüssige Phase ausschieden. Die Reinheit der Präparate prüften wir mittels Elementaranalyse¹⁾, Formoltitration, Papierchromatogramm und Infrarotspektrum²⁾.

Glycin: Die Reinigung erfolgte auf dem oben angegebenen Weg bis zur Erreichung einer minimalen konstanten Leitfähigkeit in Wasser. Die hierbei erreichte Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung betrug $\Lambda_{\infty} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{ohm} \cdot \text{Val.}$ ³⁾ bei 25°, ferner wurde im Bereich von 0,1 ... 16 MHz keine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit festgestellt. Man darf also annehmen, dass die Ladungsträger in Feldern dieses Frequenzbandes keine Polarisation erfahren. Eine Berechnung stützt die Annahme, dass die erwähnte Restleitfähigkeit durch die unipolaren Ionen verursacht wird. Da die Messung der Dielektrizitätskonstanten mit so niedrigleitenden Lösungen infolge der Instabilität ihrer Restleitfähigkeit mühsam ist, wurde im allgemeinen nur bis auf die doppelte bis dreifache Restleitfähigkeit gereinigt.

ϵ -Aminocaprinsäure: Die Reinigung erfolgte wie bei Glycin und führte auf eine minimale Restleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung von $\Lambda_{\infty} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{ohm} \cdot \text{Val.}$ bei 25°.

Harnstoff: reinstes Produkt der Fa. *Baker*⁴⁾ wurde einmal aus siedendem Äthanol umkristallisiert und wie alle andern Präparate bei 70° bei 11 mm Vakuum mehrere Std. getrocknet.

4. Auswertung der Messungen und Fehlertheorie. Zur Berechnung der dielektrischen Inkremente wurde folgender Weg benützt. Ist ΔC die Differenz der gemessenen (und korrigierten) Kapazität zwischen der mit Lösung und der mit Luft gefüllten Zelle und x der Gewichtsbruch (Dimension g/g) der Lösung, so ergibt sich erfahrungsgemäss eine Gerade, wenn ΔC gegen x aufgetragen wird. Bedeuten

M : Molmasse der gelösten Substanz (g/mol),

d_0 : Dichte des Lösungsmittels (g/cm^3),

ϵ_w : Dielektrizitätskonstante des Wassers,

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,

ΔC_w : Kapazitätsdifferenz der mit Wasser resp. mit Luft gefüllten Zelle (μF),

ΔC_0 : Kapazitätsdifferenz der mit Lösungsmittel resp. mit Luft gefüllten Zelle (μF),

b : Steigung der Geraden $C = C(x)$,

δ : dielektrisches Inkrement (l/mol),

so ist das dielektrische Inkrement bei unendlicher Verdünnung gegeben durch

$$\epsilon = 10^{-3}(\epsilon_w - 1) \cdot M \cdot b / d_0 \cdot \Delta C_w, \quad (2)$$

während für die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels folgt

$$\epsilon_0 = 1 + (\epsilon_w - 1) \cdot \Delta C_0 / \Delta C_w. \quad (3)$$

Als für den Fehler der Inkremente u. a. massgebend wurde der Fehler der Steigung b der Regressionsgeraden betrachtet und dieser in der üblichen Weise⁵⁾ aus Bestimmtheitsmass und Anzahl der Messungen an Lösungen verschiedener Konzentrationen x berechnet. Die in (2) und (3) verwendeten Kapazitätsdifferenzen sind die jeweiligen nachträglich numerisch aus der Regressionsgeraden ermittelten Werte. In keinem Fall wichen sie um mehr als den Fehler der Einzelmessung von dieser ab. Der in den Tabellen 1—5 bei den Inkrementen angegebene Fehler ist derjenige der Steigung der Regressionsgeraden. Dazu kommen die Eichfehler der Apparatur und die Fehler, die durch noch allfällige Verunreinigungen,

¹⁾ Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung durch Herrn *W. Manser* ausgeführt.

²⁾ Eine nähere Beschreibung der Substanzen siehe *T. Gümman & Hs. H. Günthard*, *Helv.* **35**, 53 (1952).

³⁾ Die Leitfähigkeitsmessungen wurden von Herrn *U. Gugerli* im Rahmen seiner Diplomarbeit ausgeführt, ETH. 1951.

⁴⁾ Analysenschein Nr. 81446.

⁵⁾ Siehe z. B. *Ostwald-Luther-Drucker*, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, New York 1943, S. 46.

durch Wägungen, Temperaturschwankungen usw. verursacht werden. Die Analyse all dieser Fehler ergibt einen relativen Gesamtfehler für das Inkrement von 1—1,5%. Der Fehler in der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ist kleiner als 0,02 Einheiten.

Tabellen 1—5.

| Tab. Nr. | Lösungsmittel | ϵ_0 | d_0 g/cm ³ | δ 1/Mol | Konz.-Bereich Mol/l |
|--|---------------|--------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 1. Harnstoff | Wasser | 78,54 | 0,99704 | 2,793 ± 0,009 | 0,08 –2 |
| | 25% Äthanol | 67,19 | 0,96543 | 3,233 ± 0,022 | 0,05 –1,1 |
| | 50% Äthanol | 51,74 | 0,91966 | 3,999 ± 0,015 | 0,1 –1,3 |
| | 80% Äthanol | 34,62 | 0,84886 | 4,180 ± 0,021 | 0,06 –0,7 |
| | 90% Äthanol | 28,50 | 0,81281 | 3,495 ± 0,013 | 0,07 –0,6 ²⁾ (0,34) |
| | 100% Äthanol | 24,51 | 0,78560 | 2,963 ± 0,059 | 0,04 –0,5 ²⁾ (0,22) |
| | 13% Dioxan | 66,55 | 1,00956 | 3,547 ± 0,018 | 0,06 –0,9 |
| | 40% Dioxan | 43,15 | 1,02941 | 4,907 ± 0,005 | 0,1 –0,6 |
| | 62% Dioxan | 24,63 | 1,03667 | 5,332 ± 0,017 | 0,03 –0,3 |
| 100% Dioxan ¹⁾ | 2,212 | 1,02700 | 2,72 | | |
| 2. Glycin | Wasser | 78,54 | 0,99704 | 23,69 ± 0,02 | 1,03 –1,1 |
| | Wasser | | | 22,97 ± 0,46 | 0,01 –0,2 |
| | 50% Äthanol | 52,05 | 0,92136 | 21,90 ± 0,11 | 0,008 –0,11 |
| | 65% Äthanol | 43,13 | 0,88760 | 19,57 ± 0,14 | 0,01 –0,1 |
| | 13% Dioxan | 66,57 | 1,00956 | 22,82 ± 0,02 | 0,01 –0,2 |
| 3. β -Alanin | Wasser | 78,54 | 0,99704 | 33,27 ± 0,10 | 0,01 –0,8 |
| | 50% Äthanol | 51,69 | 0,91966 | 29,68 ± 0,05 | 0,005 –0,3 |
| | 80% Äthanol | 34,64 | 0,84886 | 24,73 ± 0,35 | 0,004 –0,14 |
| | 56% Dioxan | 30,13 | 1,03563 | 20,79 ± 0,02 | 0,02 –0,2 |
| 4. ϵ -Amino- capron- säure | Wasser | 78,54 | 0,99704 | 82,26 ± 0,06 | 0,005 –0,13 |
| | 25% Äthanol | 66,28 | 0,96312 | 83,01 ± 0,25 | 0,004 –0,13 |
| | 50% Äthanol | 51,76 | 0,91966 | 80,63 ± 0,14 | 0,004 –0,1 |
| | 80% Äthanol | 34,75 | 0,84886 | 67,68 ± 0,14 | 0,005 –0,1 |
| | 13% Dioxan | 66,55 | 1,00956 | 82,13 ± 0,16 | 0,003 –0,08 |
| | 25% Dioxan | 57,20 | 1,01850 | 81,12 ± 0,10 | 0,003 –0,15 |
| | 50% Dioxan | 35,14 | 1,03367 | 69,37 ± 0,10 | 0,001 –0,11 |
| | 70% Dioxan | 19,26 | 1,03689 | 46,68 ± 0,44 | 0,001 –0,05 ²⁾ (0,025) |
| | 80% Dioxan | 10,71 | 1,03526 | 24,6 ± 0,7 | 0,001 –0,03 ²⁾ (0,015) |
| 5. θ -Amino- pelargon- säure | Wasser | 78,54 | 0,99704 | 144,71 ± 0,08 | 0,002 –0,1 |
| | 25% Äthanol | 67,17 | 0,96543 | 148,01 ± 0,18 | 0,003 –0,06 |
| | 50% Äthanol | 51,84 | 0,91966 | 147,78 ± 0,27 | 0,002 –0,08 |
| | 65% Äthanol | 43,16 | 0,88760 | 146,2 ± 0,5 | 0,003 –0,04 |
| | 80% Äthanol | 34,70 | 0,84886 | 128,2 ± 0,5 | 0,0008 –0,03 |
| | 13% Dioxan | 66,55 | 1,00956 | 144,18 ± 0,04 | 0,003 –0,07 ²⁾ (0,04) |
| | 40% Dioxan | 43,20 | 1,02941 | 140,06 ± 0,16 | 0,0009 –0,03 |
| | 56% Dioxan | 30,03 | 1,03563 | 124,02 ± 0,07 | 0,0008 –0,017 |

¹⁾ W. D. Kummer & G. M. Fohlen, Am. Soc. 64, 1944 (1942).

²⁾ Siehe S. 1743.

5. Konstanten und Parameter der Messungen. Die numerischen Auswertungen wurden auf die folgenden Werte der Eichgrößen basiert:

Dichte des Wassers bei 25,0°: $d_0 = 0,99704 \text{ g/cm}^3$,
 Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 25,0°: 78,54,
 Messtemperatur: $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$,
 Messfrequenz: 8,000 MHz¹⁾.

6. Resultate. Die vorstehenden Tab. 1—5 enthalten die an den verschiedenen Systemen gemessenen Größen sowie den Konzentrationsbereich der untersuchten Lösungen. In den Kolonnen für die Beschreibung des Lösungsmittels sind die ungefähren Volumenprozent (Pipettengenauigkeit) angegeben. Die genaueren Zusammensetzungen können aus den Dielektrizitätskonstanten oder den Dichten und bekannten Literaturwerten²⁾ berechnet werden.

Diskussion der Resultate.

Die Messungen in einem Lösungsmittelgemisch haben gegenüber den Messungen bei variabler Temperatur den praktischen Vorteil, dass sie gestatten, die Umweltbedingungen einer Molekel oder eines Ions bei konstanter Temperatur zu ändern. Dem gegenüber steht allerdings häufig der Nachteil, dass die geringeren Löslichkeiten eine genauere Messung verlangen. Es scheint, dass dieses weite Gebiet heute noch wenig bearbeitet ist. Auch wenn man die Schwierigkeiten der Messtechnik berücksichtigt, so weichen doch die bisher bekannten Messungen der verschiedenen Autoren sehr weit voneinander ab und lassen sich schlecht koordinieren. Zum Beispiel fanden *Oster & Kirkwood*³⁾ für Lösungen von Glycin und Pyridinbetain in Wasser-Dioxan-Gemischen eine Abnahme des Inkrementes mit fallender Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels. Ein analoges Resultat für Glycin in Wasser-Äthanol wurde von *Wyman*⁴⁾ bekanntgegeben; derselbe Autor fand jedoch ein entgegengesetztes Verhalten des Inkrementes für α -Aminobuttersäure und für aromatische Betaine im gleichen Lösungsmittel. In wässrigen Lösungen, die eine hohe Konzentration einer andern Aminosäure oder von Harnstoff aufweisen und demzufolge eine höhere Dielektrizitätskonstante als Wasser aufweisen, wurde ebenfalls eine Abnahme gemessen⁵⁾. Diese letztere Feststellung steht aber in direktem Gegensatz mit der experimentell festgestellten Linearität des Inkrementes bis zu hohen Konzentrationen.

In Fig. 1 und 2 sind die reduzierten Inkremente δ/δ_w in Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels für Harnstoff (H), Glycin (G)⁶⁾, ϵ -Aminocapronsäure (C) und ϑ -Aminopelargonsäure (P)

¹⁾ Die Grösse der Frequenz spielt vornehmlich bei der Eichung der Twin-T-Brücke eine Rolle.

²⁾ Siehe z. B. Handbook of Chemistry and Physics für das System Wasser-Äthanol.

³⁾ Am. Soc. **66**, 946 (1944).

⁴⁾ J. Wyman, Am. Soc. **56**, 536 (1934).

⁵⁾ Siehe Anmerkung 4, Seite 1736.

⁶⁾ Die Werte für die Inkremente des Glycins in Wasser-Dioxan-Gemischen mit ϵ unter 40 entstammen der schon zitierten Arbeit von *Oster & Kirkwood*.

wiedergegeben¹⁾. Man gewinnt aus den beiden Diagrammen den Eindruck, dass bei den Aminosäuren allgemein mit der Abnahme der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels auch eine Abnahme des Inkrementes verknüpft ist. Es scheint jedoch kein linearer Zusammenhang zu bestehen. Ferner fanden wir, wie auch zu erwarten war, keinen einfachen Zusammenhang mit dem Reziproken oder dem Logarithmus der Dielektrizitätskonstanten. Qualitativ fällt in den von uns untersuchten Fällen das Inkrement um so rascher, je kleiner das Dipolmoment des dipolaren Ions der Aminosäure ist.

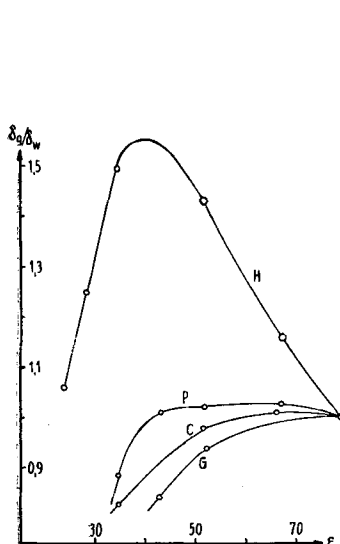


Fig. 1.

Reduzierte Inkremente in Wasser
 H = Harnstoff
 G = Glycin
 C = ϵ -Amino-capronsäure
 P = ϑ -Amino-pelargonsäure

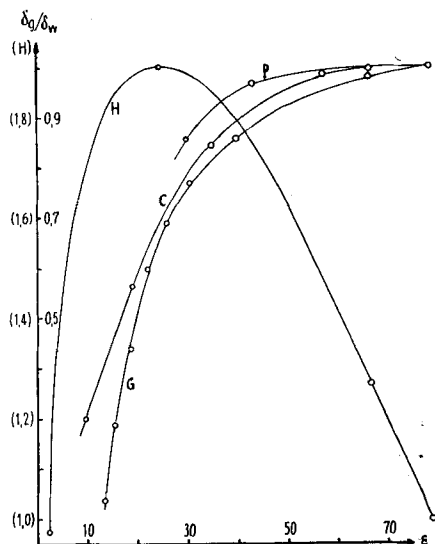


Fig. 2.

Reduzierte Inkremente in Wasser-Dioxan
 H = Harnstoff (andere Skala!)
 G = Glycin
 C = ϵ -Amino-capronsäure
 P = ϑ -Amino-pelargonsäure

Für die Lösungen in Dioxan-Wasser-Gemischen sind die Kurvenverläufe für die Aminosäuren einander ähnlich. Merkwürdigerweise tritt im System Äthanol-Wasser bei den länger-kettigen Aminosäuren zuerst eine kleine, jedoch messbare Zunahme des Inkrementes mit steigendem Äthanolgehalt auf, welche um so ausgeprägter ist, je grösser das Dipolmoment des dipolaren Ions ist. Die wenigen bekannten, z. T. etwas unsicheren Zahlenwerte für Glycin zeigen eine monotone Abnahme des Inkrementes mit fallendem Wassergehalt des Lösungsmittels an.

In beiden Lösungsmittelgemischen zeigen demnach alle von uns untersuchten Aminosäuren qualitativ ein sehr ähnliches Verhalten in

¹⁾ β -Alanin verhält sich, wie die Resultate der Tab. 3 erschen lassen, sehr ähnlich wie Glycin. Sie sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

bezug auf das dielektrische Inkrement. Die quantitativen Unterschiede dürften u. a. durch die verschiedenen Dipolmomente bedingt sein. Harnstoff verhält sich in beiden Lösungsmittelsystemen ganz anders. In Alkohol-Wasser durchläuft das dielektrische Inkrement des Harnstoffs ein Maximum bei ca. 50 Mol-Proz. Wasser, um in reinem Alkohol auf einen Wert abzusinken, welcher etwas höher als der in reinem Wasser ist. Für das System Dioxan-Wasser als Lösungsmittel dürfte ebenfalls ein Maximum auftreten¹⁾. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass in dioxanreichen Gemischen das Inkrement des Harnstoffes grösser ist als dasjenige von Glycin. Wie bei den Aminosäuren ist der experimentelle Zusammenhang des dielektrischen Inkrements des Harnstoffes mit der Konzentration im ganzen Messbereich linear (über die Abweichungen von der Linearität siehe nächsten Abschnitt), eine Assoziation scheint daher ausgeschlossen²⁾. Da Wasser und Dioxan verschiedene Lösungsmitteltypen sind, dürfte der ähnliche Verlauf des Inkrements des Harnstoffes in den beiden Lösungsmittelsystemen auf eine Wechselwirkung in Form einer selektiven Hydratisierung zurückzuführen sein. Der schwächere Anstieg im System Alkohol-Wasser würde dadurch erklärt, dass die Hydroxylgruppen des Alkohols mit denen des Wassers in Konkurrenz treten.

Das Verhalten des Harnstoffes zeigt deutlich, dass die Konstruktion eines Modells für die gelösten Teilchen der Schwierigkeit begegnet, ein beträchtliches Mass an Einzelheiten berücksichtigen zu müssen. Die Aminosäuren repräsentieren einen Normalfall in der Hinsicht, dass sich für sie die experimentell beobachtbaren Inkremente mit Hilfe eines relativ einfachen elektrostatischen Modells recht gut interpretieren lassen³⁾.

Es ist wahrscheinlich, dass die lineare Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten auch im Gebiet hoher Konzentrationen erhalten bleibt. Neben dem linearen Konzentrationsterm dürfen wir analog den normalen Elektrolyten einen Quadratwurzelterm erwarten, der von den beiden Ladungen auf dem Zwitterion herrührt, das ja keineswegs die Form eines idealen Punktdipols besitzt. Bei grossen Konzentrationen fällt dieser Term meist nicht ins Gewicht. Da infolge der hohen Dielektrizitätskonstanten des Wassers die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Dipolen gering ist, bleibt die Linearität bis zu den höchsten Konzentrationen scheinbar erhalten. Nach *Fruoss & Kraus*⁴⁾ nehmen die ionischen Wechselwirkungen mit der

1) Die bisher von uns experimentell bestimmten Inkremente sichern zwar die Existenz eines solchen Maximums noch nicht, die Lage der Messpunkte legen ein solches jedoch nahe, insbesondere, wenn man aus dem von *Kummler et al.* (l. c.) bestimmten Dipolmoment in reinem Dioxan rückwärts das Inkrement ausrechnet (siehe Tab.).

2) Die durch Assoziation entstehenden Ladungssysteme würden mindestens einem c^2 -Gesetz für das Inkrement gehorchen.

3) Siehe 2. Mitteilung.

4) *R. M. Fruoss & C. H. Kraus*, *Am. Soc.* **55**, 476 (1933); **57**, 488 (1935).

dritten Potenz der Dielektrizitätskonstanten ab. Diese Aussage stützt sich auf die Gültigkeit der *Onsager'schen* Theorie der Leitfähigkeit. Trotz der Abnahme der Löslichkeit mit sinkender Dielektrizitätskonstanten dürfen wir daher erwarten, in Lösungsmittelgemischen mit kleinem Wassergehalt Abweichungen von der Linearität und damit Anzeichen für Assoziation zu finden.

Von *Oster & Kirkwood*¹⁾ wurde in Glycinlösungen niedriger Dielektrizitätskonstanten zuerst eine Abnahme derselben beobachtet, die jedoch nicht zahlenmässig belegt wird. Wir konnten nur im Falle der ϑ -Aminopelargonsäure in 56-proz. Dioxan eine Abweichung vom linearen Verlauf bei niederen Konzentrationen feststellen. Dieser parallel ging ein stärkerer Anstieg der Leitfähigkeit als üblicherweise zu erwarten wäre. Dies weist auf eine Zunahme an unipolaren Ionen hin. Ihre Konzentration war aber immer noch gering gegenüber derjenigen der Dipole. Wird für die Abweichung ein Quadratwurzelterm angenommen, so genügen die Ergebnisse der folgenden Gleichung:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 4,04 \sqrt{c} + 124,0 \cdot c \quad (25^0).$$

Der Quadratwurzelterm stimmt in der Grössenordnung mit dem aus der *Debye-Falkenhagen'schen* Theorie abgeleiteten Koeffizienten überein, nur ist sein Vorzeichen umgekehrt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da man gegenwärtig wenig Kenntnis über den mikrophysikalischen Zustand der in der Umgebung des Ions befindlichen Molekeln besitzt. Messungen an Elektrolyten sind in diesem Konzentrationsbereich infolge der Assoziation zu Dipolen erschwert. Eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit und damit der Konzentration an unipolaren Ionen war auch im Fall der ε -Aminocaprionsäure zu beobachten, doch wirkt sich dies nicht mit einer Abweichung von der Linearität der Steigung aus.

In einigen Fällen wurde eine Abweichung von der Linearität bei höheren Konzentrationen beobachtet. Die Abweichung erfolgte in allen Fällen in Richtung kleinerer Inkremente, was auf eine antiparallele Assoziation (Bildung von P_2^1 -Quadrupolen) schliessen lässt. In der Zusammenstellung der Resultate auf S. 1739 sind diejenigen Fälle, wo eine Abweichung bei höherer Konzentration beobachtet wurde, in der Konzentrationskolonne mit einem ' bezeichnet. In Klammern ist angegeben, bis zu welcher obern Konzentration die Linearität erhalten blieb. Wir werden in einer späteren Arbeit darauf näher eingehen.

Der eine von uns (*T. G.*) dankt dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die gewährte Unterstützung. Ferner danken wir für die Unterstützung durch den Bund aus Mitteln der *Arbeitsbeschaffungskredite*.

Ferner danken wir Herrn Prof. *V. Prelog* für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

¹⁾ Am. Soc. **66**, 946 (1944).

Zusammenfassung.

Die dielektrischen Inkremente von Harnstoff, Glycin, (β -Alanin) ϵ -Aminocaprönsäure und ϑ -Aminopelargonsäure wurden in Wasser-Dioxan- und Wasser-Äthanol-Gemischen gemessen und qualitativ diskutiert. Die Aminosäuren zeigen eine um so stärkere Abnahme mit sinkender Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, je kleiner das Dipolmoment des dipolaren Ions der Säure ist. Das Inkrement des Harnstoffes durchläuft in beiden Lösungsmittelsystemen ein ausgeprägtes Maximum. Auch bei den länger-kettigen Aminosäuren tritt ein schwaches Maximum des Inkrements in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels auf.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

215. Die Konstitution des Transvaalins.

Glykoside und Aglykone, 120. Mitteilung¹⁾²⁾

von P. Zoller und Ch. Tamm.

(23. IX. 53.)

Aus den Zwiebeln von *Urginea burkei* Bkr. isolierte *Louw*^{a) b)} ein krist. stark herzwirksames Glykosid und nannte es Transvaalin. Nach den ersten Analysen sollte es die Bruttoformel $C_{36}H_{56}O_{14}$ besitzen. Kürzlich erschienen zwei Publikationen^{c) d)} über die chemische Konstitution des Transvaalins, deren Resultate sich teilweise widersprechen.

Nach *Louw*^{e)} besitzt Transvaalin die Formel $C_{36}H_{52}O_{13}$ und liefert nach milder saurer Hydrolyse je ein Mol Scillaridin A (VI) und Scillabiose, die er als krist. Acetat fassen konnte. Dieselben zwei Spaltprodukte werden bei analoger Behandlung von Scillaren A (I) erhalten. Demnach sollte Transvaalin mit Scillaren A (I) identisch sein. Auf Grund der etwas verschiedenen Schmelzpunkte und der verschiedenen Toxizität von Transvaalin und Scillaren A kam *Louw* jedoch zum Schluss, dass die beiden Stoffe nicht identisch seien, dass Transvaalin vielmehr entweder ein einheitliches Isomeres von Scillaren A darstelle oder dass ein schwer trennbarer Komplex von Scillaren A mit Scillirosid vorliegen müsse.

Nach *Tschesche & Höttemann*^{a) 3)} soll Transvaalin die Formel $C_{38}H_{56}O_{14}$ besitzen und aus je einem Mol Bufalin (IX), L-Rhamnose,

¹⁾ 119. Mitteilung: A. Katz, Helv. **36**, 1417 (1953).

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Seite 1746.

³⁾ Herr Prof. R. Tschesche hatte die Freundlichkeit, Herrn Prof. T. Reichstein eine Kopie seines Manuskripts noch vor der Publikation zu übersenden, wofür auch hier bestens gedankt sei.