

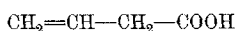
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.

Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren;
von *Fr. Fichter* und *Alfred Pfister*.

(Eingelaufen am 10. April 1904.)

Zur Charakterisirung der durch Destillation der β -Oxyglutarsäure erhaltenen Vynlessigsäure¹⁾ war auch eine Bestimmung der Dissociationsconstanten durch die Messung des elektrolytischen Leitvermögens vorgenommen worden, welche zu dem Resultate führte, dass die Dissociationsconstante der Vynlessigsäure *höher* liegt als diejenige der festen Crotonsäure. Die seinerzeit publicirte Zahl²⁾ ist durch ein Versehen falsch angegeben. Wir haben Messung und Berechnung mit aller Sorgfalt wiederholt und folgendes Resultat erhalten³⁾:

Vynlessigsäure bei 25°.



v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	9,36	13,16	18,46	25,91	35,89	50,02	68,92
100 α	2,44	3,44	4,82	6,77	9,37	13,1	18,0
K	0,00381	0,00383	0,00381	0,00384	0,00378	0,00386	0,00386
	$\Lambda_\infty = 383$			$K_{\text{Mittel}} = 0,00383.$			

Der für Vynlessigsäure gefundene Dissociationscoefficient von $K = 0,00383$ ist fast doppelt so gross als derjenige der festen Crotonsäure, der von Ostwald⁴⁾ zu 0,00204 bestimmt

¹⁾ Fr. Fichter und Ferdinand Sonneborn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 938 (1902).

²⁾ loc. cit. Seite 940.

³⁾ Die Messungen sind nach Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, durchgeführt, die Resultate in reciproken Ohm angegeben und mit den von Kohlrausch gewählten Buchstaben bezeichnet.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 241 (1898).

wurde. Die entsprechende Zahl für die stereoisomere Isocrotonsäure ergab sich zu 0,0036; es ist aber wohl zu beachten, dass das von Ostwald untersuchte Isocrotonsäurepräparat mit fester Crotonsäure verunreinigt war und dass diese Messung deshalb nicht als eine definitive angesehen werden darf; die seither von J. Wislicenus⁵⁾ vollkommen rein dargestellte Isocrotonsäure ist noch nicht gemessen worden.

Die Frage nach dem Verhältnisse der Dissociationscoefficienten stereoisomerer Säuren soll hier aber nicht weiter verfolgt werden, sondern wir wenden uns der eigenthümlichen Thatsache zu, dass in einem Paar structurisomerer ungesättigter Säuren die $\beta\gamma$ -ungesättigte einen höheren Dissociationscoefficienten besitzt als die $\alpha\beta$ -ungesättigte.

Diese Thatsache muss auffallen. Denn wir haben uns gewöhnt, die Doppelbindung als einen negativen Substituenten zu betrachten⁶⁾, und wir wissen andererseits, dass negative Substituenten die Dissociationscoefficienten der Säuren erhöhen und zwar um so mehr, je näher sie dem Carboxyl stehen, was, um nur eine neuere Arbeit zu citiren, an den halogenirten Fettsäuren von Lichty⁷⁾ sehr hübsch gezeigt worden ist.

So war also von vornherein zu erwarten, dass in einer Reihe von isomeren Säuren, die sich nur durch die Stellung der doppelten Bindung unterscheiden, die $\alpha\beta$ -ungesättigte die stärkste ist bzw. den höchsten Werth des Dissociationscoefficienten aufweist, und dass beim Weiterrücken der doppelten Bindung von dem Carboxyl weg die Stärke der Säuren fortwährend abnimmt und mit ihr die Dissociationscoefficienten gleichmässig abfallen.

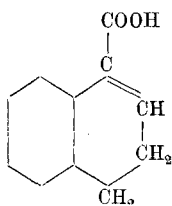
⁵⁾ Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges. in Zürich **41**, 270; Chem. Centralbl. 1897, II, 259.

⁶⁾ Vergl. von neueren Arbeiten z. B. die von Henrich über Synthesen mit Glutaconsäureester, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2103 (1898); **33**, 1435 (1900).

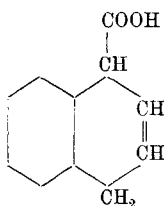
⁷⁾ Diese Annalen **319**, 380 (1901).

Dieser Schluss ist von jeher gezogen worden. Wir erinnern in dieser Beziehung hauptsächlich an einige Literaturstellen, welche die hydrierten Naphtoësäuren und Phtalsäuren betreffen, die sich ja in mancher Hinsicht gerade wie ungesättigte Fettsäuren verhalten.

Die Dissociationsconstanten der Δ^1 - und der Δ^2 -Dihydro- α -naphtoësäuren sind unter Ostwald's Leitung von H. G. Bethmann gemessen worden⁸⁾; er fand folgende Werthe:



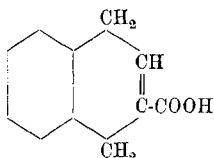
Δ^1 -Säure
 $K = 0,0080$



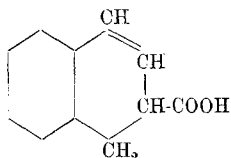
Δ^2 -Säure
 $K = 0,0114$

und bemerkt dazu: „Beide Säuren sind schwächer als α -Naphthoësäure ($K = 0,0204$), was mit der positiven Natur des addirten Wasserstoffs im Zusammenhange steht; die β -Säure (d. h. die stabile Δ^1) dürfte daher auch den Wasserstoff in grösserer Nähe zum Carboxyl gebunden enthalten, wie die α -Säure“ (d. h. die labile Δ^2). Bethmann will also auf Grund der gefundenen Dissociationsconstanten die Formeln der beiden isomeren Säuren direct vertauschen!

Auch die beiden Dihydro- β -naphtoësäuren sind im Ostwald'schen Laboratorium, durch R. Bader⁹⁾, gemessen worden mit folgendem Resultate:



Δ^2 stabile Dihydro- β -säure
 $K = 0,00290$



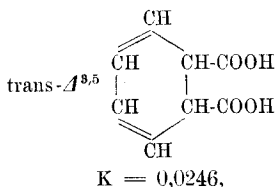
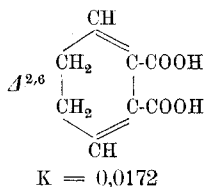
Δ^1 labile Dihydro- β -säure
 $K = 0,00515$.

⁸⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 399 (1890).

⁹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 311 (1890).

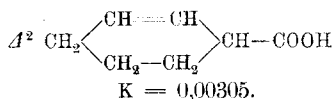
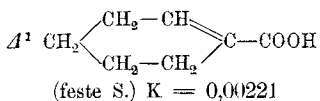
v. Baeyer¹⁰⁾ begleitet diese unerwarteten Resultate mit den Worten: „Diese Zahlen wirkten anfangs entmutigend, da die Bestimmung für die Leitfähigkeit der Dihydrosäuren gerade das Umgekehrte des Resultats gaben, welches man nach Ostwald's früheren Beobachtungen hätte erwarten sollen. Es wurde nämlich in beiden Fällen die labile Dihydrosäure stärker befunden als die stabile, d. h. die Säuren, welche die doppelte Bindung in unmittelbarem Zusammenhange mit dem Carboxyl enthalten, leiten schwächer als die anderen. Nachdem nun aber Ostwald's Messungen bei den Hydrophthalsäuren dasselbe Resultat ergeben haben, wird es wahrscheinlich, dass hier ein allgemeineres Gesetz zu Grunde liegt, dessen genauere Kenntniss für die Mechanik der Ringsysteme selbstverständlich von grosser Wichtigkeit sein würde.“

Von den erwähnten Messungen an Hydrophthalsäuren sei hier nur ein Beispiel angeführt, nämlich das Paar $\Delta^{2,6}$ -Dihydrophthalsäure und $\Delta^{3,5}$ -Dihydrophthalsäure:



wozu v. Baeyer bemerkt: „Bei den Dihydrosäuren sollte $\Delta^{2,6}$ am stärksten sein, sie wird aber von $\Delta^{3,5}$ übertroffen“¹¹⁾.

Schliesslich seien noch die beiden isomeren Tetrahydrobenzoësäuren von O. Aschan¹²⁾ angeführt:



Zu diesen Zahlen äussert sich Aschan: „Wie die Dihydronaphtoësäuren zeigen also auch die entsprechenden Deri-

¹⁰⁾ Diese Annalen **266**, 175 (1891).

¹¹⁾ Diese Annalen **269**, 164 (1892).

¹²⁾ Diese Annalen **271**, 237 und 271 (1892).

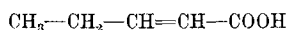
vate der Benzoëssäure, dass die Leitfähigkeit, im Gegensatz zu den Beobachtungen Ostwald's in der Fettreihe, mit der Entfernung der doppelten Bindung von Carboxyl zunimmt.“

Wir werden im Folgenden durch eine Reihe von Messungen an ungesättigten structurisomeren Säuren zeigen, dass der Dissociationscoefficient der $\beta\gamma$ -Säuren immer wesentlich höher liegt, als derjenige der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren, so dass also hier thatsächlich ein allgemeineres Gesetz zu Grunde liegt, das aber nichts zu thun hat mit der Ringnatur der Säuren, sondern nur handelt von der relativen Stellung der doppelten Bindung und dem Carboxyl, und für fette und cyklische Säuren gilt.

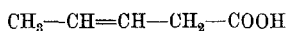
Wenn die doppelte Bindung sich noch weiter vom Carboxyl entfernt, also in die $\gamma\delta$ - oder in die $\delta\varepsilon$ -Stellung tritt, so scheint wieder eine regelmässige Abnahme der Dissociationscoefficienten die Folge zu sein; doch ist das hierüber gesammelte Material noch spärlich.

Zu unseren Messungen dienten die drei isomeren normalen Pentensäuren, die drei isomeren α -Methylpentensäuren und die vier isomeren normalen Hexensäuren. Ausser den freien Säuren sind auch die Natriumsalze derselben gemessen worden; es bietet sich dabei im Ganzen das gleiche Bild, wie bei den Säuren, jedoch sind in Folge der viel grösseren anfänglichen Dissociation die Unterschiede geringer, so dass wir auf eine Wiedergabe der Zahlen hier verzichten. Erwähnt sei, dass bei allen Natriumsalzen die Differenz der Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen $v = 32$ und $v = 1024$ in der richtigen Grösse von ungefähr 10—11 Einheiten (in reciproken Ohm) gefunden wurde.

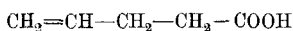
I. $\alpha\beta$ -Pentensäure bei 25°.



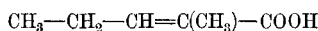
	v	16	32	64	128	256	512	1024
A		5,90	8,35	11,71	16,38	22,53	30,72	41,98
100a		1,55	2,20	3,08	4,31	5,93	8,08	11,05
K		0,00153	0,00158	0,00153	0,00152	0,00146	0,00139	0,00134
		$A_\infty = 380$			$K_{\text{Mittel}} = 0,00148.$			

II. $\beta\gamma$ -Pentensäure bei 25°.

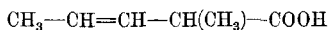
v	16	32	64	128	256	512	1024
<i>A</i>	8,94	12,61	17,60	24,32	32,51	45,06	62,46
100 α	2,35	3,32	4,63	6,40	8,56	11,86	16,44
K	0,00353	0,00356	0,00351	0,00342	0,00313	0,00312	0,00316
$A_\infty = 380$				$K_{\text{Mittel}} = 0,00335.$			

III. $\gamma\delta$ -Pentensäure bei 25°.

v	16	32	64	128	256	512	1024
<i>A</i>	6,20	9,89	13,76	19,33	26,88	36,86	50,17
100 α	1,82	2,60	3,62	5,09	7,07	9,71	13,2
K	0,00211	0,00217	0,00213	0,00213	0,00210	0,00204	0,00196
$A_\infty = 380$				$K_{\text{Mittel}} = 0,00209.$			

IV. α -Methyl- $\alpha\beta$ -pentensäure bei 25°¹³⁾.

v	32	64	128	256	512	1024
<i>A</i>	6,68	9,40	13,13	18,40	25,50	35,20
100 α	1,77	2,49	3,47	4,87	6,75	9,33
K	0,00099	0,00099	0,00098	0,00097	0,00095	0,00094
$A_\infty = 378$			$K_{\text{Mittel}} = 0,00097.$			

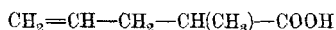
V. α -Methyl- $\beta\gamma$ -pentensäure bei 25°¹⁴⁾.

v	16	32	64	128	256	512	1024
<i>A</i>	8,20	11,63	16,37	22,84	31,67	43,56	59,24
100 α	2,17	3,08	4,33	6,04	8,37	11,52	15,67
K	0,00301	0,00305	0,00306	0,00304	0,00299	0,00293	0,00284
$A_\infty = 378$				$K_{\text{Mittel}} = 0,00299.$			

¹³⁾ Nach Messungen des Herrn Dr. E. Rudin. Diese Säure ist auch schon von Ostwald gemessen worden (unter dem Namen Methyl-äthylacrylsäure) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 275; er fand den Werth $K = 0,0011$.

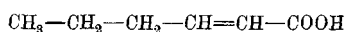
¹⁴⁾ Die bisher unbekannte Säure ist von Herrn Dr. E. Rudin dargestellt und gemessen worden, siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1615 (1904).

VI. α -Methyl- $\gamma\delta$ -pentensäure bei 25^{0 15)}



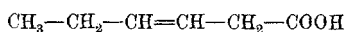
v	16	32	64	128	256	512	1024
A	6,93	9,84	14,00	19,49	26,85	37,48	52,05
100 a	1,83	2,60	3,70	5,16	7,10	9,91	13,77
K	0,00214	0,00216	0,00223	0,00219	0,00212	0,00213	0,00215
	$A_\infty = 378$			$K_{\text{Mittel}} = 0,00216.$			

VII. $\alpha\beta$ -Hexensäure bei 25⁰.



v	16	32	64	128	256	512	1024
A	6,46	9,18	12,93	18,18	25,34	35,33	49,15
100 a	1,71	2,43	3,42	4,81	6,70	9,35	13,0
K	0,00186	0,00189	0,00189	0,00190	0,00188	0,00188	0,00190
	$A_\infty = 378$			$K_{\text{Mittel}} = 0,00189.$			

VIII. $\beta\gamma$ -Hexensäure bei 25^{0 16)}.

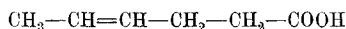


v	16	32	64	128	256	512	1024
A	7,76	11,01	15,42	21,50	29,95	40,96	55,30
100 a	2,05	2,91	4,08	5,69	7,92	10,8	14,6
K	0,00268	0,00273	0,00271	0,00268	0,00266	0,00256	0,00244
	$A_\infty = 378$			$K_{\text{Mittel}} = 0,00264^{17)}$			

¹⁵⁾ Die bisher unbekannte Säure ist von Herrn G. Füeg dargestellt und gemessen worden.

¹⁶⁾ $\beta\gamma$ -Hexensäure oder Hydrosorbinsäure ist schon einmal von Ostwald gemessen, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 274; er fand $K = 0,00241$.

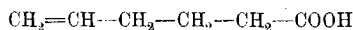
¹⁷⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass fast ausnahmslos die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren besonders inconstante Werthe geben, was vielleicht auf eine autokatalytische Umwandlung in das isomere Lacton zurückzuführen ist, die sich natürlich in den höheren Verdünnungen, wo die Zahl der Wasserstoffionen zunimmt, am meisten bemerkbar machen wird.

IX. $\gamma\delta$ -Hexensäure bei 25°.

v	16	32	64	128	256	512	1024
λ	6,21	8,83	12,54	17,57	24,22	33,79	47,10
100a	1,64	2,34	3,32	4,64	6,41	8,94	12,5
K	0,00171	0,00175	0,00178	0,00176	0,00172	0,00171	0,00174

$$A_\infty = 378$$

$$K_{\text{Mittel}} = 0,00174.$$

X. $\delta\varepsilon$ -Hexensäure bei 25°.

v	16	32	64	128	256	512	1024
λ	6,50	9,25	12,99	18,18	25,60	35,84	49,15
100a	1,72	2,44	3,44	4,81	6,77	9,48	13,0
K	0,00188	0,00192	0,00196	0,00192	0,00192	0,00194	0,00190

$$A_\infty = 378$$

$$K_{\text{Mittel}} = 0,00191.$$

Eine Zusammenstellung sämtlicher Resultate wird die beobachtete Regelmässigkeit am besten vor Augen führen:

Buttersäure	N-Valeriansäure	N-Caprinsäure ¹⁸⁾	
0,00154	0,00161	0,00146	
Crotonsäure	$\alpha\beta$ -Pentensäure	α -Methyl- $\alpha\beta$ -pentens.	$\alpha\beta$ -Hexensäure
0,00204	0,00148	0,00097	0,00189
Vinyllessigsäure	$\beta\gamma$ -Pentensäure	α -Methyl- $\beta\gamma$ -pentens.	$\beta\gamma$ -Hexensäure
0,00383	0,00335	0,00299	0,00264
	$\gamma\delta$ -Pentensäure	α -Methyl- $\gamma\delta$ -pentens.	$\gamma\delta$ -Hexensäure
	0,00209	0,00216	0,00174
			$\delta\varepsilon$ -Hexensäure
			0,00191

Ausnahmslos zeigen also die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren die höchsten Dissociationscoëfficienten, die in der Reihe der Pentensäuren mehr als doppelt, in der Reihe der α -Methylpentensäuren dreimal so gross sind als die entsprechenden Zahlen bei den $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren.

¹⁸⁾ Die Zahlen für die gesättigten Fettsäuren sind einer Arbeit von J. Billitzer, Monatsh. f. Chem. **20**, 666; Chem. Centralbl. 1899, II, 821, entnommen.

Ausnahmslos beobachtet man, dass die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren nur wenig stärker sind, als die entsprechenden gesättigten Säuren: ja die $\alpha\beta$ -Pentensäure ist sogar nach unseren Messungen etwas schwächer als die normale Valeriansäure! In allen sonst bekannten Fällen bewirkt der Eintritt eines negativ wirkenden Substituenten an das α -Kohlenstoffatom einer Säure ein ganz bedeutendes Anwachsen des Dissociationscoefficienten.

Aus allen diesen Leitfähigkeitsmessungen lässt sich der Schluss ziehen, dass die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren *schwächer* sind, als sie es nach den sonstigen Erfahrungen über den negativen Charakter der Doppelbindung und über den Einfluss der α -Substituenten auf die Affinitätsconstanten der Säuren sein sollten. Diese Regel scheint so allgemein zu sein, die höheren Werthe der Dissociationsconstanten der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren gegenüber denjenigen der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren sich so überall zu bestätigen, dass derartige Leitfähigkeitsmessungen sogar diagnostisch verwerthbar sind, aber gerade im umgekehrten Sinne als es z. B. Bethmann (siehe oben) gethan hat.

Eine Erklärung für die niedrigen Affinitätsconstanten der $\alpha\beta$ -Säuren lässt sich am besten an Hand der Thiele'schen Theorie der Doppelbindung geben. Nach Thiele¹⁹⁾ enthalten die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren ein conjugirtes System von Doppelbindungen und sind darum vergleichsweise gesättigtere Gebilde als die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren



oder als die ganz analog zu formulirenden $\gamma\delta$ -ungesättigten u. s. w. Säuren. Thiele suchte die gesättigtere Natur der $\alpha\beta$ -Säuren gegenüber den $\beta\gamma$ -Säuren nachzuweisen durch den geringeren Energieinhalt der ersteren, gemessen an der Verbrennungswärme. Hier in den Dissociationsconstanten haben wir ein der Natur der Säuren als Elektrolyten viel besser angepasstes Maass und constatiren mit Hülfe desselben, dass in

¹⁹⁾ Diese Annalen **306**, 103 (1899).

Annalen der Chemie **334**. Bd.

ganz regelmässiger Weise, in ungesättigten Fettsäuren und in partiell hydrirten cyklischen Säuren, der Einfluss der sonst als negativer Substituent wirkenden Doppelbindung beim Eintritt in die α -Stellung zu einem Carboxyl aufgehoben wird in Folge der Beziehungen, die sich mit der in dem Carboxyl schon vorhandenen Doppelbindung einstellen und zu einem gewissen Ausgleich der ungesättigten Valenzreste führen.

Unsere nächste Aufgabe wird es sein, die Allgemeinheit der hier erörterten Regel zu prüfen und zu diesem Behufe einerseits ein grösseres Material ungesättigter Säuren elektrolytisch zu messen, und andererseits die Affinitätswerthe structurisomerer ungesättigter Säuren auch nach anderen Methoden, z. B. durch Katalyse des Methylacetats oder durch die Inversion des Rohrzuckers zu vergleichen.

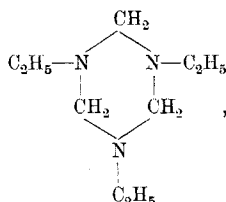
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber anormale Salzbildung bei den Trialkyl- trimethylentriaminen;

von *Alfred Einhorn* und *August Prettner*.

(Eingelaufen am 10. Mai 1904.)

Schon im Jahre 1902 haben wir in einer vorläufigen Notiz ¹⁾ mitgetheilt, dass das Triäthyl-trimethylentriamin,



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2942.