

Das Filtrat vom neutralen Pb-Niederschlag gab bei vorsichtigem Zusatz von NH_3 bis zur gerade beginnenden Rotfärbung von Phenolphthalein 1.992 g basisches Pb-Glykolat = 0.666 Mol.

Ein zweiter Ansatz mit gleichen Mengen wie oben wurde nach Abfiltrieren des Ag-Niederschlages am absteigenden Kühler destilliert. Das Destillat verbrauchte 6.8 ccm *n*-NaOH. Die übergegangene Säure erwies sich als Essigsäure.

Zur Bestimmung der bei der Reaktion freierwerdenden Kohlensäure wurden 11.6 g Ag_2O mit 10 ccm Wasser überschichtet und dazu unter Eiskühlung eine Lösung von 2.16 g saccharosonsaurem Natrium in 30 ccm Wasser zugetropft. Nachdem die erste stürmische Reaktion vorüber war, wurde die Flüssigkeit 2 Std. zum Sieden erhitzt und das entwickelte CO_2 im Kaliapparat aufgefangen: 0.878 g CO_2 ; ber. für 2 Mol. CO_2 0.8800 g.

Es sind also etwa 90 % der angewandten Substanz in den Oxydationsprodukten wiedergefunden. Die restlichen 10 % dürften der optisch aktiven, nicht mehr reduzierenden Substanz entsprechen.

66. Hans Bode: Zur Kenntnis der Cyclobutan-1.2-dicarbonsäuren.

(Eingegangen am 24. Januar 1934.)

In eine Untersuchungsreihe über die Dissoziationskonstanten von Cyclopolymethylen-dicarbonsäuren haben R. Kuhn und A. Wassermann¹⁾ auch die Cyclobutan-1.2-dicarbonsäuren einbezogen. Bei der Darstellung dieser Säuren nach der Vorschrift von W. H. Perkin²⁾ gelang es ihnen nicht, die *cis*-Säure vom Schmp. 137–138° aufzufinden³⁾. Trotz ihrer mehrfachen Bemühungen konnten sie nur die von Perkin als *trans*-Verbindung angesprochene Säure vom Schmp. 130° wieder erhalten, und außerdem eine neue Verbindung vom Schmp. 98°, die sie als *cis*-Cyclobutan-1.2-dicarbonsäure bezeichnen. Es gelang ihnen aber trotz vielfacher Versuche⁴⁾ nicht, diese Säure in ihr Anhydrid überzuführen, wie dieses von anderen *cis*-1.2-Dicarbonsäuren bekannt ist.

Da die Dissoziationsverhältnisse der Polymethylen-dicarbonsäuren mich in einem anderen Zusammenhang interessierten, wurde versucht, die neuen Ergebnisse von Kuhn und Wassermann zu bestätigen. Dabei ergab sich in allen Fällen Übereinstimmung mit den Angaben von Perkin.

Bei der Decarboxylierung der Cyclobutan-1.1.2.2'-tetracarbonsäure und nachfolgender Behandlung des Produktes mit Acetylchlorid entsteht das *cis*-Cyclobutan-1.2-dicarbonsäure-anhydrid, das nach Umkrystallisieren aus Ligroin den von Perkin angegebenen Schmp. von 76–77° besitzt. Durch warmes Wasser wird es zur *cis*-Säure (Schmp. 138–139°) hydrolysiert. Durch konz. Salzsäure kann diese in die *trans*-Säure (Schmp. 130°) umgelagert werden. Kuhn und Wassermann betonen, daß bei der Decarboxylierung der Tetracarbonsäure ein Gemisch

¹⁾ R. Kuhn u. A. Wassermann, *Helv. chim. Acta* **11**, 600 [1928].

²⁾ W. H. Perkin, *Journ. chem. Soc. London* **65**, 572 [1894].

³⁾ vergl. F. Stohmann u. Cl. Kleber, *Journ. prakt. Chem.* [2] **45**, u. C. K. Ingold, *Journ. chem. Soc. London* **119**, 965 [1921].

⁴⁾ A. a. O. u. auch A. Wassermann, *Helv. chim. Acta* **13**, 207 [1930].

der beiden stereoisomeren Formen entstehen müßte. Bei der Destillation nach der Behandlung mit Acetylchlorid geht das *cis*-Säure-anhydrid über, und die *trans*-Säure wird unter den Bedingungen der Destillation wenigstens teilweise auch in das *cis*-Säure-anhydrid übergeführt.

Die neu gemessenen Dissoziationskonstanten ergaben für die *cis*-Säure Werte, die mit denen der bei 98° schmelzenden Säuren von Kuhn und Wassermann nicht übereinstimmen, während die Werte für die *trans*-Säure bestätigt werden konnten.

cis-Säure: $-\log K_1 = 4.20$; $-\log K_2 = 6.56$.

trans-Säure: $-\log K_1 = 3.77$; $-\log K_2 = 5.63^5$.

Diese Zahlen wurden potentiometrisch bestimmt und gelten für die Temperatur von 20°.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des *cis*-Cyclobutan-1.2-dicarbonsäure-anhydrids.

31 g Cyclobutan-1.1'.2.2'-tetracarbonsäure-ester, der nach Perkin hergestellt war, wurden mit einer Lösung von 90 g kryst. Bariumhydroxyd in 1650 g Wasser verseift, das schwerlösliche Bariumsalz abfiltriert und mit verd. Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses zersetzt. Die Lösung der Tetracarbonsäure wurde eingedampft und nach energischem Trocknen im Ölbad 1 Stde. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der braune Rückstand 1 Stde. mit Acetylchlorid am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurden das unveränderte Acetylchlorid und die Essigsäure abdestilliert, und bei der nachfolgenden Destillation ging bei etwa 40 mm zwischen 120–150° das Anhydrid über und erstarrte sofort. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin stieg der Schmp. auf 74–75°. Die Ausbeute betrug 2 g = 18 % d. Th. Das Anhydrid erwies sich aber durch die Analyse als mit Säure verunreinigt. Es wurde nochmals 1 Stde. mit Acetylchlorid gekocht und nach dessen Abdunsten erneut aus Ligroin umkrystallisiert, wobei der Schmp. auf 77–78° stieg.

4.909 mg Sbst.: 10.235 mg CO₂, 2.120 mg H₂O. — 11.4 mg Sbst. verbraucht. 1.83 bzw. 1.82 ccm 0.0991-n. NaOH.

C₆H₆O₃. Ber. C 57.2, H 4.75, Äquiv.-Gew. 63.0,

Gef. „ 56.9, „ 4.81, „ 63.0, 63.3.

Darstellung der *cis*-Säure.

Das Anhydrid wurde mit warmem Wasser übergossen und im Exsiccator eingedampft. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin war der Schmp. konstant bei 138–139°, was den Angaben von Perkin entspricht.

4.850 mg Sbst.: 8.905 mg CO₂, 2.470 mg H₂O. — 13.6 mg Sbst. verbraucht. 1.89 bzw. 1.90 ccm 0.0991-n. NaOH. — 6.9 mg Sbst. in 117.8 mg Campher: $\Delta = 15.5^6$ (nach Rast-Carlsohn⁶)).

C₆H₈O₄. Ber. C 50.0, H 5.60, Äquiv.-Gew. 72.0, Mol.-Gew. 144.

Gef. „ 50.1, „ 5.68, „ 72.2, 72.5, „ 155.

⁵) Kuhn u. Wassermann finden: *cis*-Säure: $-\log K_1 = 3.90$; $-\log K_2 = 5.89$; *trans*-Säure: $-\log K_1 = 3.79$; $-\log K_2 = 5.61$. J. Walker zitiert bei W. H. Perkin (l. c.): *cis*-Säure: $-\log K_1 = 4.18$; *trans*-Säure: $-\log K_1 = 4.55$.

⁶) H. Carlsohn, B. 60, 473 [1927].

Darstellung der *trans*-Säure.

Die *cis*-Säure (0.5 g) wurde im Bombenrohr mit konz. Salzsäure nach den Angaben von Perkin einige Stunden auf 190° erhitzt. Nach dem Umkrystallisieren mit Tierkohle aus konz. Salzsäure, danach aus Benzol zeigte die Säure den Schmp. 130–131° und gab mit der *cis*-Säure erniedrigten Misch-Schmp.

Messung der Dissoziationskonstanten.

Die Dissoziationskonstanten wurden potentiometrisch gemessen, indem die p_H -Werte von äquimolaren Mischungen der Säure mit dem primären Salz für die erste, und solche von primärem Salz mit sekundärem für die zweite Dissoziationskonstante mittels Chinhydron-Elektrode bestimmt wurden. Die Lösungen waren stets $1/10$ -n. an Kaliumchlorid und über einen Heber mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung mit einer Kalomel-Elektrode verbunden. Die Potentialdifferenzen wurden mit einem Kompensations-Apparat gemessen, der während der Messungen stets mit einem Normal-element überprüft wurde. Die Kalomel-Elektrode wurde durch Messen gegen Standard-Acetat kontrolliert. Die gesamte Kette befand sich in einem Thermostaten von $20^0 \pm 0.1^0$.

Die p_H -Werte wurden aus der Spannung nach der Gleichung berechnet:

$$p_H = -\log a_H = 7.809 - e/58.1,$$

wobei e die Spannung in Millivolt und a_H die Wasserstoff-Ionen-Aktivität ist. Die erste Dissoziationskonstante wurde nach Kuhn und Wagner-Jauregg⁷⁾ berechnet:

$$K_1 = a_H \cdot f' \frac{a_H (a_H + b \cdot f_H)}{b f_H (3 K_{2r} + a_H) - a_H (a_H + K_{2r})},$$

die etwas modifiziert lautet:

$$K_1 = a_H \cdot f' \frac{b + [H]}{b \left(1 + \frac{3 K_{2r}}{a_H} \right) - [H] \left(1 + \frac{K_{2r}}{a_H} \right)}$$

Hierbei bedeutet f' der Aktivitätskoeffizient des primären Ions, f_H der des Wasserstoff-Ions, der im folgenden gleich f' gesetzt wird, $[H]$ die Wasserstoff-Ionen-Konzentration = a_H/f_H , b die Konzentration der Säure bzw. die des Ions in Mol/Liter und K_{2r} die reduzierte Dissoziationskonstante gleich $K_{2r} = K_2 \cdot f'/f''$.

Die Berechnung der zweiten Dissoziationskonstanten geschah nach der Gleichung von Larsson⁸⁾:

$$K_2 = a_H \cdot \frac{f'}{f''} \cdot \frac{b + [H]}{b - [H]} \left\{ 1 + \left(2 + \frac{b - [H]}{b + [H]} \right) \frac{a_H \cdot f'}{K_1} \right\}.$$

Es wurde zuerst der K_1 -Wert unter Vernachlässigung von K_{2r} berechnet, und mit dieser Größe der Wert von K_2 , und darauf erneut K_1 unter Berücksichtigung von K_{2r} .

Die Aktivitätskoeffizienten wurden nach den Formeln von Debye-Hückel entsprechend der Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte ermittelt. Für den A.-K. der Ionen 1, 2, ..., i mit der Wertigkeit z_1, z_2, \dots, z_i und den molaren Konzentrationen c_1, c_2, \dots, c_i erhält man für 20°

$$-\log f_i = \frac{z_i^2 \times 0.500 \sqrt{1/2 \sum c_i z_i^2}}{1 + 0.330 \times a \times 10^8 \times \sqrt{1/2 \sum c_i z_i^2}}.$$

⁷⁾ R. Kuhn u. Wagner-Jauregg, B. **61**, 493 [1928].

⁸⁾ E. Larsson, Ztschr. anorgan. Chem. **125**, 281 [1922].

Der Parameter a („mittlerer Ionen-Radius“) wurde so gewählt, daß für eine $1/10$ -n. Kaliumchlorid-Lösung der A.-K. = 0.773⁹⁾ ist, bzw. $-\log f = 0.112$, und zwar ist der Zahlenwert $a = 4.0 \times 10^{-8}$ cm.

Die Lösungen wurden durch Einwiegen der Säuren hergestellt, bei der *cis*-Säure wurde auch das Anhydrid benutzt. Die Konzentration wurde durch Titration mit Natronlauge geprüft. Die Untersuchungs-Lösungen wurden durch entsprechende Neutralisation der Säure-Lösungen hergestellt. Die Potentiale stellten sich schnell konstant ein, es wurden stets mehrere Lösungen derselben Konzentration gemessen.

cis-Cyclobutan-1.2-dicarbonsäure.

$-\log K_1 = 4.20$; $-\log K_2 = 6.56$.

b Mol/Liter	c	pH	$-\log f'$ bzw. f'/f''	$A^{10)}$	$-\log K$
*0.01442	217.0	4.075	0.117	—0.004	4.196
0.01416	217.0	4.075	0.117	—0.004	4.196
*0.00721	216.5	4.083	0.115	0.002	4.200
0.00708	216.0	4.092	0.115	0.003	4.204
0.00472	216.0	4.092	0.113	0.010	4.195
0.01133	94.0	6.191	0.380	0.010	6.561
*0.00741	93.5	6.200	0.366	0.010	6.556
0.00567	93.0	6.208	0.360	0.010	6.558
0.00377	93.0	6.208	0.352	0.010	6.550
*0.00370	93.0	6.208	0.352	0.010	6.550

*) Lösungen aus Anhydrid hergestellt.

trans-Cyclobutan-1.2-dicarbonsäure.

$-\log K_1 = 3.77$; $-\log K_2 = 5.63$.

0.00532	240.5	3.670	0.115	0.014	3.771
0.00266	238.0	3.712	0.114	0.051	3.775
0.00177	237.0	3.729	0.114	0.074	3.769
0.00426	146.5	5.287	0.355	—	5.642
0.00213	147.0	5.279	0.346	—	5.625
0.00109	146.0	5.296	0.338	—	5.634

⁹⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen IIb, 1121.

¹⁰⁾ A bedeutet $-\log \frac{b + [H]}{b \left(1 + \frac{3 K_{2r}}{a_H} \right) - [H] \left(1 + \frac{K_{2r}}{a_H} \right)}$ für K_1 und

$-\log \left[\frac{b + [H]}{b - [H]} \right] \left\{ 1 + \left(2 + \frac{b - [H]}{b + [H]} \right) \frac{a_H \cdot f'}{K_1} \right\}$ für K_2 .