

Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid: Zur Grignard-Lösung aus 4 g Brom-benzol, 0.6 g Magnesium und 20 ccm Äther werden 2 g der eben beschriebenen Substanz, in Benzol gelöst, zugegeben. Die Mischung färbt sich dunkel und trübt sich beim Erhitzen; sie wird $\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden gehalten, dann mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und mit Benzol erschöpfend extrahiert. Die dunkelrote Benzol-Lösung wird mit Tierkohle etwas aufgehellt und dann eingedampft. Der zurückbleibende Sirup krystallisiert beim Reiben teilweise; er wird mit Äther verrieben, worin sich der krystallisierte Anteil nicht löst und leicht abgetrennt werden kann. Er ist in heißem Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in hellgelben, verfilzten Nadelchen. Schmp. 264°.

Die ätherische Mutterlauge wird eingedampft, mit Benzol aufgenommen und mit benzolischer Pikrinsäure versetzt. Es beginnt sofort die Krystallisation eines ziegelroten Pikrates, das nach einigen Stunden abgesaugt werden kann. In heißem Alkohol gelöst, krystallisiert es beim Erkalten in rotbraunen, glänzenden Täfelchen. Schmp. 170° unt. Zers.

392. Giovanni Devoto: Über die Bedeutung der Messung von Dielektrizitätskonstanten in wäßriger Lösung.

[Aus d. Istituto di Chimica Industriale d. Kgl. Universität Mailand.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1934.)

Wegen meiner Abwesenheit von Europa fand ich erst jetzt im September-Heft der Berichte eine Mitteilung von W. Kuhn und H. Martin¹⁾ über die Möglichkeit, Messungen der Dielektrizitätskonstante in wäßrigen Lösungen zur Bestimmung der molekularen Struktur von Amino-säuren zu verwenden.

Die genannten Autoren entscheiden die Frage in negativem Sinne; aber, um zu einem objektiven Urteil zu gelangen, scheint es mir nötig, eine Reihe von experimentellen Tatsachen zu erläutern, die von Kuhn und Martin nicht erwähnt worden sind.

Sie glauben vor allem nicht, daß ein hoher Wert für $d\epsilon/dc$ auch auf ein erhöhtes elektrisches Moment hindeutet. Als Beweis führen sie eine Bestimmung des Dipolmoments des Hexaglycyl-glycins ($d\epsilon/dc$ in Wasser = + 234) nach der klassischen Formel von Debye an, die für nicht-polare Lösungsmittel anwendbar ist. Das Resultat der Berechnung ist $\mu = 3.4 D$ ($= 3.4 \times 10^{-18}$). Wenn es sich auch nur um eine Überschlags-Rechnung handelt — sagen Kuhn und Martin —, so unterscheidet sich ein solcher Wert doch zu sehr von dem von etwa 180 D, der sich von einer geraden, gestreckten polaren Form ableiten würde. Ebert würde einfach den durch Moleküle mit kleinen elektrischen Momenten verursachten hohen Wert für $d\epsilon/dc$ mit der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers erklären.

Hierauf ließe sich erwidern, daß Wyman²⁾ aus experimentellen Ergebnissen eine ganz andere Formel abgeleitet hat, durch die elektrische Momente erhalten werden, die auf das genaueste der Größenordnung entsprechen, die aus linearen, gestreckten Formen zu erwarten ist.

¹⁾ B. 67, 1526 [1934].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 536 [1934].

Aber in einer solchen Frage kann nur das Experiment entscheiden. Ich lasse hier deshalb eine Tabelle folgen, die für eine Reihe ziemlich verschiedener Substanzen die elektrischen Momente in nicht-polaren Lösungsmitteln, sowie die entsprechenden dielektrischen Koeffizienten $d\epsilon/dc$ in Wasser wiedergibt.

Tabelle I.

	μ in nicht-polaren Lösungsmitteln ³⁾	$d\epsilon/dc$ in Wasser ⁴⁾
Anilin	1.52 D	— 7.6
Phenol	1.65 D	— 6.6
Methylacetat	1.75 D	— 5
Pyridin	2.2 D	— 4.2
Aceton	2.75 D	— 2.5
Nitro-methan	3.05 D	— 2
Acetonitril	etwa 3.2 D	— 1.7
<i>symm.</i> Dimethyl-harnstoff .	4.8 D	+ 3.0

Die Proportionalität zwischen μ und $d\epsilon/dc$ ist gut. Die Alkohole — was leicht verständlich ist — fügen sich nicht gut den anderen Verbindungen ein, haben aber bekanntlich immer einen negativen Wert für $d\epsilon/dc$. Aus den Daten der Tabelle geht hervor, wie unwahrscheinlich es ist, daß eine Substanz mit dem Wert + 234 für $d\epsilon/dc$ ein elektrisches Moment von nur 3.4 D haben sollte. Die Theorie, die für die nicht-polaren Lösungsmittel gilt, ist deshalb schlechterdings unanwendbar für das Wasser. Und die Tatsache, daß außer im Gebiet der Amino-säuren und Betaine keine erhöhten Werte für $d\epsilon/dc$ gefunden worden sind, läßt keinen Zweifel darüber aufkommen, daß hohen Werten für $d\epsilon/dc$ auch hohe elektrische Momente entsprechen.

Die zweite Bemerkung von Kuhn und Martin hat indessen Gültigkeit: wir kennen die Funktion nicht, die $d\epsilon/dc$ und μ verknüpft (oder $d\epsilon/dc$ und 1 — die Entfernung zwischen den Polen —, weil die elektrische Ladung konstant ist). Die Schlußfolgerungen von Wyman und McMeekin, die sich auf eine lineare Beziehung stützen, wären demnach übereilt.

Kuhn und Martin denken auf Grund der hier kaum anwendbaren Debyeschen Theorie an eine mögliche Funktion $d\epsilon/dc \sim l^2$. Dennoch könnte sie a priori gültig sein, wie irgendeine andere Funktion. Und wenn die Theorie uns dementsprechend nichts sagen kann — das hat auch Debye auf der Bunsen-Tagung dieses Jahres bestätigt —, bemühen wir uns, aus dem Experiment etwas abzuleiten.

Inzwischen läßt die Tabelle I an eine annähernd lineare Funktion denken, aber ihr Bereich ist ziemlich begrenzt. Andere experimentelle Ergebnisse geben uns aber Hinweise.

Außer den Amino-säuren habe ich zahlreiche andere Substanzen untersucht, darunter die folgenden Paare:

³⁾ Transact. Faraday Soc., Appendix Dipole Moments, Sept. 1934.

⁴⁾ Devoto, Gazz. chim. Ital. **60**, 521 [1930], **61**, 898 [1931], **63**, 50 [1933], **64**, 76 [1934].

	$d\varepsilon/dc$	
Harnstoff ⁵⁾ , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	+ 3	$\Delta = 4$
Sulfamid ⁶⁾ , $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	+ 7	
β -Alanin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}^7)$	+ 35	$\Delta = 6$
Taurin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$	+ 41	
<i>p</i> -Benzbetain $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2^-$	+ 68	$\Delta = 5$
Betain der Sulfanilsäure $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3^-$	+ 73	

Bei diesen 3 Substanz-Paaren ersetzt immer eine $>\text{SO}_2$ -Gruppe eine $>\text{CO}$ -Gruppe. Die Unterschiede stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein. Diese Übereinstimmung kann man nicht mit einer quadratischen Funktion rechtfertigen.

Ein anderes Beispiel: Ich habe das Betain der *trans*-Zimtsäure untersucht:

	$d\varepsilon/dc$
<i>p</i> -(CH_3) ₃ N ⁺ ·C ₆ H ₄ ·CH:CH·CO ₂ ⁻	+ 100
zum Vergleich mit	
<i>p</i> -(CH_3) ₃ N ⁺ ·C ₆ H ₄ ·CO ₂ ⁻	+ 68

Es scheint mir ebenfalls schwierig zu sein, diese Resultate mit einer quadratischen Funktion zu vereinigen, ohne willkürliche Deformationen zur Hilfe zu nehmen. Eine lineare Funktion dagegen bietet keine Schwierigkeiten.

Ich will nicht behaupten, daß die streng lineare Funktion mit den Resultaten im Einklang steht. Nach den experimentellen Ergebnissen dürfte die Funktion aber nicht weit von der linearen entfernt sein. Die Phänomene der Knäuelung in der Reihe der Amino-fettsäuren scheinen demnach, wenn sie überhaupt existieren, nicht beträchtlich zu sein, wenigstens in den kürzeren Ketten (bis zu 7–8 C Atomen). Auf jeden Fall ist ein sicheres Resultat der Methode der Ausschluß jener spiralen Formen und jener ausgesprochenen Knäuelungen, von denen noch kürzlich die Rede war.

Ich glaube, daß man nach dem, was bis jetzt erreicht worden ist⁸⁾, mit Vertrauen weiteren Versuchen mit einer größeren Anzahl von Substanzen entgegensehen kann.

Nachtrag bei der Korrektur: In den letzten Tagen habe ich das bis jetzt unbekannte Betain der 4.4'-Amino-diphenyl-carbonsäure $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COO}^-$, dargestellt und gemessen. Trotzdem die Meßgenauigkeit wegen der geringen Löslichkeit der Substanz (0.012 Mol/l bei 20°) nicht besonders groß ist, ist doch sicher, daß $d\varepsilon/dc$ nicht +105 übersteigt; vielleicht ist es um einige Einheiten kleiner. Auf Grund der heutigen Anschauung über die Diphenyl-Struktur sind die oben angeführten Betrachtungen noch einmal überprüft worden.

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **63**, 119 [1933].

⁶⁾ Atti R. Accad. Lincei **14**, 432 [1931].

⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. **40**, 490 [1934].

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. **40**, 490 [1934], **40**, 000 [1934].