

Da aber der entstehende Schwefelwasserstoff auf das intermediär gebildete Metaphosphorsulfochlorid<sup>14)</sup> —  $\text{PS}_2\text{Cl}$  — unter Bildung von Phosphorpentasulfid (XII) einwirkt, so schreitet die Reaktion unter Verschiebung des Gleichgewichts von links nach rechts fort (VI). Es ist bemerkenswert, daß die Umsetzung in der Kälte und bei Anwendung von Lösungs-Benzol sehr träge vor sich geht, wobei nur Chlorwasserstoff entweicht, dagegen bei sehr gelindem Erwärmen schon eine stürmische Entwicklung von Chlorwasserstoff stattfindet, welchem jetzt etwas Schwefelwasserstoff beige-mengt ist.

Unsere Annahme bezüglich des Reaktionsverlaufs zwischen Phosphor-trichlorid und Hydrodisulfid läßt die Schlußfolgerung zu, daß eine Gleichheit in den Konstitutionsformeln von Wasserstoffperoxyd und Hydrodisulfid sehr wahrscheinlich ist.

Saratow, Juli 1928.

### 273. M. H. Palomaa und Arvo Juvala: Über die Verseifungs-Geschwindigkeit der Ester ungesättigter Alkohole.

(Eingegangen am 15. Juni 1928.)

Über die Reaktionsfähigkeit ungesättigter aliphatischer Verbindungen bei solchen Umsetzungen, bei welchen die mehrfache Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen unverändert bleibt, sind in der Literatur verhältnismäßig wenig zahlenmäßige Angaben zu finden. Systematische Untersuchungen mit größerem Zahlenmaterial betreffen die Veresterung ungesättigter Carbonsäuren<sup>1)</sup>, sonst aber handelt es sich im allgemeinen nur um zerstreute Einzelangaben<sup>2)</sup>. Vorliegende Untersuchung, welche die

<sup>14)</sup> Über das entsprechende Metaphosphorsulfobromid,  $\text{PS}_2\text{Br}$ , vergl. Gmelin-Krauts Handb. d. anorgan. Chemie, 1911, Bd. I, Abt. 3, S. 365.

<sup>1)</sup> Mitteilungen von J. J. Sudborough und Mitarbeitern im Journ. chem. Soc. London **73**, 81 [1898], **87**, 1840 [1905], **91**, 1033 [1907], **95**, 315, 975 [1909], **101**, 317 [1912]; Trans. Faraday Soc. **8** [1912]. — A. Kailan, Monatsh. Chem. **28**, 1137 [1907], nach C. **1908**, I 730; Ztschr. physikal. Chem. **87**, 619 [1914].

<sup>2)</sup> Hydratation einiger Säure-anhydride: A. C. D. Rivett und N. V. Sidgwick, Journ. chem. Soc. London **87**, 1677 [1910]. — Reaktionsfähigkeit der Vinyl- oder Allylverbindungen: J. Wislicenus, A. **212**, 244 [1882]; M. Wildermann und S. Aisinnmann, Ztschr. physikal. Chem. **8**, 661 [1891]; N. Menshutkin, Ztschr. physikal. Chem. **17**, 193 [1895]; A. Slator und D. F. Twiß, Journ. chem. Soc. London **95**, 93 [1909]; H. T. Clarke, *ibid.* **97**, 416 [1910]; R. W. D. Preston und H. O. Jones, *ibid.* **101**, 1930 [1912]; J. B. Conant, W. R. Kirner und R. E. Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 488 [1925]. — Verseifung der Fumar- und Maleinsäure-ester: A. Skrabal und Emmy Raith, Monatsh. Chem. **42**, 245 [1921].

Darstellung der Ameisensäure- und Essigsäure-ester ungesättigter Alkohole vom Typus  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.R}$  und die Bestimmung der Verseifungs-Geschwindigkeit derselben in saurer und alkalischer Lösung umfaßt, bezweckt eine Vermehrung des lückenhaften und einseitigen Tatsachenmaterials.

Nachdem der experimentelle Teil der Arbeit größtenteils schon fertig vorlag, erschien die Mitteilung von A. Skrabal und A. Zahorka<sup>3)</sup>, in welcher über die entsprechenden Messungen mit Vinylacetat,  $\text{CH}_2:\text{CH.O.CO.CH}_3$ , berichtet wird. Diese Substanz schließt sich dem angegebenen Typus an, wenn man nämlich  $n = 0$  setzt. Zu gleicher Zeit erschien weiter die Arbeit von H. Olsson<sup>4)</sup>, welche Geschwindigkeits-Bestimmungen der alkalischen Verseifung für eine Anzahl Ester, darunter auch für Allylacetat ( $n = 1$ ) und [Allyl-carbinol]-acetat ( $n = 2$ ), enthält.

Die von uns untersuchten homologen Ester mit  $n = 1, 2, 3$  wurden aus den Alkoholen durch Veresterung in üblicher Weise gewonnen, die Alkohole wiederum nach bekannten Verfahren, event. mit kleinen Modifikationen, dargestellt. Mit Hilfe der genannten Verbindungen kann der Einfluß, den die endständige Doppelbindung in den Alkohol-Komponenten auf die Verseifungs-Geschwindigkeit der Ester ausübt, in vier aufeinander folgenden Positionen ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) verfolgt werden.

Die Ausführung der Messungen geschah auf die früher beschriebene Weise in wäßriger Lösung bei  $25 \pm 0.1^{05}$ ). In den nachfolgenden Tabellen wird die Geschwindigkeits-Konstante der sauren Hydrolyse mit  $k_s$ , diejenige der alkalischen mit  $k_a$  bezeichnet. Beide sind nach bekannten Formeln berechnet und auf 1-n. Katalysator-Lösungen reduziert. Die Zeiteinheit ist eine Minute.

Für die Essigsäure-ester wurden die fehlenden Konstanten  $k_s$  und  $k_a$ , für die Ameisensäure-ester nur die Konstanten  $k_s$  bestimmt<sup>6)</sup>. — Die Messungen sind von Arvo Juvala gemacht.

#### Allylformiat, $\text{CH}_2:\text{CH.CH}_2.\text{O.CO.H}$ .

Der Ester wurde aus reinem Allylalkohol und hochproz. Ameisensäure unter Anwendung von entwässertem Kupfersulfat als wasser-bindendes Mittel dargestellt.

Anfängliche Lösung: 0.1218-n. Ester (= e); 0.04938-n. HCl.

t	e-x	$k_s$	t	e-x	$k_s$
43	0.0889	0.148	163	0.0370	0.148
73	0.0716	0.147	178	0.0325	0.151
88	0.0633	0.151	193	0.0299	0.147
103	0.0570	0.150	223	0.0238	0.148
133	0.0464	0.147			

Im Mittel:  $k_s = 0.149$

Vergleichshalber sei erwähnt, daß die entsprechenden Größen für Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylformiat 0.145, 0.187, 0.195 und 0.187 betragen<sup>7)</sup>.

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. **48**, 459 [1927].

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **125**, 243 [1927]; Dissertat. 1927 [Lund].

<sup>5)</sup> M. H. Palomaa, Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, **4**, Nr. 2 [1913], **5**, Nr. 4 [1914].

<sup>6)</sup> A. Skrabal und A. Sperk haben die Größe  $k_a$  für einige Ameisensäure-ester mit Hilfe des Jodid-Jodat-Puffers bestimmt. Ihre Werte stimmten gut mit den von Eucken nach elektrochemischen Methoden erhaltenen überein; Monatsh. Chem. **38**, 191 [1917], nach C. **1917**, II 674; vergl. a. Monatsh. Chem. **42**, 44 [1921].

<sup>7)</sup> M. H. Palomaa, loc. cit. **4**, Nr. 2; vergl. A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. Chem. **42**, 12 [1921]; A. B. Manning, Journ. chem. Soc. London **119**, 2079 [1921].

Buten-1-ol-4-formiat ([Allyl-carbinol]-formiat),  
 $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{H}$ .

Der diesem Ester zugrunde liegende Alkohol wurde nach den Vorschriften von H. Pariselle<sup>8)</sup> und Theodora Zelinka<sup>9)</sup> von Allylbromid ausgehend synthetisiert, jedoch mit der Modifikation, daß statt des Trioxy-methylens gasförmiger Formaldehyd angewendet wurde<sup>10)</sup>. Den Alkohol haben wir als wasserhelle Flüssigkeit mit den von G. Wagner<sup>11)</sup> angegebenen Eigenschaften erhalten (Sdp. 113—114° bei Atmosphären-Druck). Der daraus bereitete Ameisensäure-ester stellte eine farblose, nicht besonders angenehm riechende Flüssigkeit dar, die bei der Destillation unter atmosphärischem Druck zwischen 112—113° überging und bei 20° die Dichte 0.9267 besaß.

Bei der titrimetrischen Bestimmung verbrauchten 0.1041 g Sbst. 10.49 ccm 0.1003-n. NaOH-Lösung; ber. 10.38 ccm.

Anfängliche Lösung: 0.0213-n. Ester (= e); 0.04986-n. HCl.

t	e—x	k <sub>s</sub>	t	e—x	k <sub>s</sub>
66	0.01106	(0.199)	205	0.00450	0.152
103	0.00972	0.152	252	0.00328	0.149
140	0.00741	0.151	275	0.00267	0.151
170	0.00583	0.153	305	0.00219	0.150

Im Mittel: k<sub>s</sub> = 0.151

Penten-1-ol-5-formiat,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{H}$ .

Der freie Alkohol wurde nach L. Bouveault und G. Blanc<sup>12)</sup> und der Ameisensäure-ester daraus analog wie die obigen Ester bereitet. Das Formiat haben wir als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei Destillation unter einem Druck von 777 mm zwischen 135—136° überging. Dichte bei 20° 0.9124.

0.0983 g Sbst. verbrauchten 8.67 ccm 0.1003-n. NaOH-Lösung; ber. 8.59 ccm.  
 0.0247-n. Ester; 0.04989-n. HCl.

t	e—x	k <sub>s</sub>	t	e—x	k <sub>s</sub>
20	0.0216	0.132	105	0.0123	0.133
44	0.0184	0.135	135	0.0102	0.131
60	0.0165	0.134	180	0.0077	0.133
80	0.0147	0.130			

Im Mittel: k<sub>s</sub> = 0.133

Allylacetat,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ .

Das aus Allylalkohol und Acetylchlorid unter Zusatz von Pyridin und Chloroform gewonnene Präparat<sup>13)</sup> wurde sorgfältig fraktioniert.

0.1984-n. Ester; 0.1939-n. HCl.

t	e—x	k <sub>s</sub>	t	e—x	k <sub>s</sub>
93	0.1823	0.00469	1146	0.0687	0.00478
183	0.1677	0.00473	1395	0.0550	0.00474
233	0.1602	0.00474	1622	0.0447	0.00474
290	0.1525	0.00468	3007	0.0128	0.00471
373	0.1410	0.00472			

Im Mittel: k<sub>s</sub> = 0.00473

<sup>8)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 849, nach C. **1909**, I 1744.

<sup>9)</sup> Monatsh. Chem. **35**, 1507 [1914], nach C. **1915**, I 303.

<sup>10)</sup> vergl. K. Ziegler, B. **54**, 738 [1921]; s. a. H. Meerwein, A. **419**, 144 [1919].

<sup>11)</sup> B. **27**, 2437 [1894].

<sup>12)</sup> Bull. Soc. chim. Paris [3] **31**, 1215 [1904].

<sup>13)</sup> A. Einhorn und F. Hollandt, A. **301**, 95 [1898]; vergl. auch J. Houben, Die Methoden d. organ. Chem. II, 502 [1922].

Die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung hat H. Olsson<sup>14)</sup> bei 10°, 20° und 30° bestimmt. Mit Hilfe der van't Hoff'schen Temperatur-Funktion berechnet sich für 25°  $k_a = 12.76$ .

Buten-1-ol-4-acetat,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ .

Dieser Ester wurde nach G. Wagner<sup>15)</sup> aus dem Alkohol und Essigsäure-anhydrid dargestellt. Der größte Teil des Präparats destillierte zwischen 124–126° bei 753 mm über. Siedepunkt nach Wagner: 125° bei 760 mm.

0.0447-n. Ester; 0.1969-n. HCl.

t	e-x	$k_s$	t	e-x	$k_s$
65	0.0416	0.00549	1261	0.0115	0.00543
129	0.0389	0.00543	1622	0.0076	0.00554
261	0.0334	0.00564	1819	0.0061	0.00559
382	0.0295	0.00554	3174	0.0030	(0.00432)
507	0.0255	0.00559			

Im Mittel:  $k_s = 0.00553$

Die von Olsson (l. c.) ermittelte Geschwindigkeits-Konstante der alkalischen Verseifung bei 20° beträgt 5.72. Mit einem durchschnittlichen Temperatur-Koeffizienten  $\sqrt{2.0}$  für 5° berechnet sich daraus  $k_a = 8.09$  bei 25°.

Penten-1-ol-4-acetat,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ .

Der Ester wurde analog wie der vorige dargestellt und als farblose Flüssigkeit gewonnen, die zwischen 144–146° bei 762 mm überdestillierte und deren Dichte bei 20° 0.9114 betrug.

0.1064 g Sbst. verbrauchten 8.35 ccm 0.1003-n. NaOH-Lösung; ber. 8.28 ccm.

0.0428-n. Ester; 0.1969-n. HCl.

t	e-x	$k_s$	t	e-x	$k_s$
135	0.0377	(0.00484)	1340	0.0191	0.00305
378	0.0340	0.00309	1510	0.0170	0.00311
480	0.0319	0.00312	1694	0.0155	0.00305
622	0.0292	0.00314	3061	0.0064	0.00316
1143	0.0210	0.00317			

Im Mittel:  $k_s = 0.00311$

0.08307-n. Ester; 0.01254-n. NaOH; c = ccm 0.009946-n. HCl bei der Titrierung.

t	c	$k_a$	t	c	$k_a$
0	5.23	—	7.5	4.08	4.46
0.75	5.02	(6.46)	12.5	3.58	4.46
2.5	4.79	4.28	18.5	3.15	4.41
3.5	4.63	4.33	24.5	2.82	4.41
4.5	4.47	4.43	∞	0.87	—

Im Mittel:  $k_a = 4.40$

Intervallweise von t = 2.5 ab berechnet, findet man im Mittel  $k_a = 4.50$ .

Besprechung der Geschwindigkeits-Konstanten.

Die Geschwindigkeits-Konstanten der sauren Verseifung  $k_s$  und der alkalischen Verseifung  $k_a$  für die Ester  $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_n.\text{O}.\text{CO}.\text{R}$  sind in der Tabelle I zusammengestellt.

<sup>14)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **125**, 248 [1927], **133**, 238 [1928]; Dissertat. 1927 (Lund).

<sup>15)</sup> B. **27**, 2437 [1894].

Tabelle I.

		$k_s$	$k_a$
Allyl-formiat . . . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_1.\text{O.CO.H}$	0.149	—
Buten-1-ol-4-formiat . . . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_2.\text{O.CO.H}$	0.151	—
Penten-1-ol-5-formiat . . . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_3.\text{O.CO.H}$	0.133	—
Vinyl-acetat . . . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_0.\text{O.CO.CH}_3$	0.00813 <sup>3)</sup>	620 <sup>3)</sup>
Allyl-acetat . . . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_1.\text{O.CO.CH}_3$	0.00473	12.76 <sup>14)</sup>
Buten-1-ol-4-acetat . . . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_2.\text{O.CO.CH}_3$	0.00553	8.09 <sup>14)</sup>
Penten-1-ol-5-acetat . . . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_3.\text{O.CO.CH}_3$	0.00331	4.40

Aus der Tabelle ist zunächst zu entnehmen, daß die Größe  $k_s$  bei den Formiaten und Acetaten einen bemerkenswert symmetrischen Verlauf aufweist, wenn die Anzahl  $n$  der zwischenständigen Methylengruppen von 1—3 zunimmt. Bei den Butenol-estern mit  $n = 2$  kommt ein relatives Maximum, bei den Pentenol-estern mit  $n = 3$  ein entsprechendes Minimum vor. Diese Erscheinung entspricht der vielfach in der Kinetik beobachteten „Sägezahn-Regel“ oder der „alternierenden Polarität“<sup>16)</sup>, die besonders deutlich bei den vier Acetaten zu beobachten ist.

Nimmt man die Ester der entsprechenden gesättigten Alkohole vom Typus  $\text{CH}_3.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.CH}_3$  und diejenigen der Ätheralkohole vom Typus  $\text{CH}_3.\text{O.CH}_2.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.CH}_3$  als Vergleichs-Substanzen, so kommt man bezüglich der Geschwindigkeit der sauren Verseifung ( $k_s$ ) und der alkalischen Verseifung ( $k_a$ ) in wäßriger Lösung bei 25° zu folgender Zusammenstellung für die Essigsäure-ester der ungesättigten Alkohole (A), der Ätheralkohole (B) und der gesättigten Alkohole (C):

Tabelle II.

	A. Essigsäure-ester der ungesättigten Alkohole, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.CH}_3$ .				
	B. „ der Ätheralkohole, $\text{CH}_3.\text{O.CH}_2.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.CH}_3$ <sup>17)</sup> .				
	C. „ der gesättigten Alkohole, $\text{CH}_3.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.CH}_3$ <sup>18)</sup> .				
	n	0	1	2	3
(1) A. $k_s$		0.00813	0.00473	0.00553	0.00331
(2) B. $k_s$		0.143	0.00483	0.00574	—
(3) C. $k_s$		0.00680	0.00658	0.00680	0.00660
(4) A. $k_a$		620	12.76	8.09	4.40
(5) B. $k_a$		31.1	12.4	7.0	—
(6) C. $k_a$		10.8	6.46	5.91	5.47

Die Verbindungen A, B und C sind nach etwas abweichender Schreibweise, durch die zweiwertigen Endgruppen  $[\text{CH}_2]_n$ ;  $(\text{CH}_2\text{O},\text{H})$ ; und  $(\text{H},\text{H})$ : charakterisiert, die alle an dem gleichen Rest  $:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_n.\text{O.CO.CH}_3$  gebunden sind. Der Kürze halber seien die Endgruppen entsprechend mit A', B' und C' bezeichnet.

<sup>16)</sup> vergl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. **39**, 741 [1918], **47**, 37 [1926]; Ztschr. physikal. Chem. **122**, 369 [1926]. Dasselbst auch Literatur-Verzeichnis.

<sup>17)</sup> M. H. Palomaa, loc. cit. — Die  $k_a$ -Werte sind durch Multiplizieren mit dem ungefähren Temperatur-Koeffizienten 2.0 aus den bei 15° bestimmten Zahlen erhalten.

<sup>18)</sup> Die  $k_s$ -Werte nach Palomaa (l. c.). — Die  $k_a$ -Werte teils (10.8 und 6.46) nach A. Skrabal und Mitarbeitern (Ztschr. physikal. Chem. **99**, 311 [1921], **122**, 368 [1926]; vergl. H. Olsson, ibid. **133**, 238 [1928]), teils berechnet aus den von H. Olsson (l. c., S. 238ff.) angegebenen Zahlen. Vergl. auch A. Skrabal und A. M. Huetz, Monatsh. Chem. **47**, 34 [1926].

Die erste horizontale Zahlenreihe (1) der Tabelle II wurde schon früher in anderem Zusammenhang besprochen. Das dabei beobachtete Oszillieren („Sägezahn-Regel“) der Größe  $k_s$  ist ebenfalls bei den folgenden Zahlenreihen (2) und (3) zu finden. Bei der Reihe (2) ist das Oszillieren noch etwas schärfer, bei der Reihe (3) dagegen verhältnismäßig sehr schwach entwickelt. Weiter ist zu bemerken, daß die wechselweise Ab- und Zunahme der Zahlen in allen drei Reihen mit gleicher Anzahl  $n$  der dazwischen liegenden Kettenglieder  $\text{CH}_2$  zusammenfällt. Das Oszillieren der Größe  $k_s$  wird folglich durch die Endgruppen A', B' und C' symbat beeinflusst.

In den Reihen (1) und (2) fällt die Gleichheit der Zahlen für  $n = 1$  und ebenso die Gleichheit der Zahlen für  $n = 2$  ins Auge. Beide Zahlenpaare sind erheblich niedriger als die Zahlen der Reihe (3). Diese weitgehende Gleichheit dürfte kaum zufällig sein<sup>19)</sup>.

Die Zahlen der Reihe (1) weisen, wenn man von der Zahl für  $n = 3$  ausgeht, zuerst eine Zunahme um ca. 60%, dann eine Abnahme um ca. 12%, und wiederum eine Zunahme um ca. 60%, also eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit, auf. Der Wert der Größe  $k_s$  für  $n = 0$  in dieser Reihe (0.00813) erscheint somit normal. Er ist höher, als die entsprechende Zahl (0.00680) der Reihe (3), aber von niedrigerer Größenordnung (ca. 18-mal kleiner), als die entsprechende Zahl (0.143) der Reihe (2). Im Vergleich zu der Endgruppe  $[\text{CH}_2]$ : macht die Endgruppe  $(\text{CH}_3\text{O},\text{H})$ : falls sie in der Alkohol-Komponente des Esters in nächster Stellung wirksam ist, den Ester in hohem Grade säure-empfindlich. Der Effekt nimmt merkwürdigerweise mit der Größe der Alkoxygruppe noch mehrfach zu<sup>20)</sup>.

Die Größe  $k_a$ , deren Veränderung mit zunehmender Anzahl der Kettenglieder  $n$  aus den Zahlenreihen (4), (5) und (6) der Tabelle II für dieselben Verbindungen ersichtlich ist, zeigt ein in vielen Punkten abweichendes Verhalten. Wie aus den Zahlenreihen (4) und (6) hervorgeht, bewirkt das Vorhandensein einer endständigen Doppelbindung an Stelle von zwei Wasserstoffatomen je nach der Entfernung zunächst eine enorme Erhöhung der Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung (von 10.8 auf 620 oder um ca. 6000%), dann eine immer kleiner werdende Erhöhung (von 6.46 auf 12.76 oder um ca. 100%, bzw. von 5.91 auf 8.09 oder um ca. 33%), danach aber umgekehrt eine Herabsetzung (von 5.47 auf 4.40 oder um ca. 20%).

Im Vergleich zu der Doppelbindung bedingt die endständige Methoxygruppe als Substituent für ein Wasserstoffatom ein, wie es scheint, normales Verhalten der Größe  $k_a$ . Wie aus der Zahlenreihe (5) ersichtlich ist, wird diese Größe zwischen  $n = 0$  und  $n = 3$  nach der Relation 31.1:12.4:7.0 oder angenähert wie 4:2:1 verändert. Die entsprechende Relation für die ungesättigten Ester der Reihe (4) beträgt 620:12.76:8.09 oder angenähert wie 80:2:1. Die endständige Doppelbindung in der Alkohol-Komponente des Esters bedingt folglich beim kleinsten Kettenabstand eine besonders hohe Alkali-Empfindlichkeit des Esters, während die Alkoxygruppe in entsprechender Stellung (s. o.) eine hohe Säure-Empfindlichkeit verursacht.

<sup>19)</sup> vergl. M. H. Palomaa, Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, **10**, Nr. 16, S. 23 [1917].

<sup>20)</sup> M. H. Palomaa, *ibid.* **4**, Nr. 2 [1913], **5**, Nr. 4 [1914]. — Bei den Acetalen kommt eine entsprechende Erscheinung vor; vergl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. **99**, 290 [1921], **111**, 98, 109 [1924].

Stellt man die Größen  $k_a$  in ihrer Abhängigkeit von  $n$  graphisch dar, so sieht man, daß ein Oszillieren, wie es bei der Größe  $k_s$  zu beobachten ist, bei der Größe  $k_a$  nicht vorkommt; nur nähern sich die Bruchlinien zwischen den Koordinatenpunkten  $n = 1$  und  $n = 3$  ziemlich genau einer Geraden.

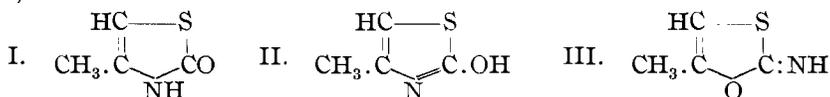
Chem. Universitäts-Laborat. Turku (Åbo), Suomi (Finnland).

### 274. A. Hantzsch: Über Rhodan-aceton, seine Isomeren und Polymeren.

(Eingegangen am 16. Juli 1928.)

In einer kürzlich unter ähnlichem Titel veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> glaubt J. Tscherniac mir verschiedene „unbegründete Behauptungen und sachliche Irrtümer“ nachgewiesen zu haben. Trotz der Bestimmtheit, mit der dies geschehen ist, werden dieselben hierdurch sämtlich als Irrtümer Tscherniacs erwiesen oder auf Mißverständnisse zurückgeführt werden.

Es handelt sich zunächst um die Eigenschaften und das Verhalten des Rhodan-acetons gegen Alkalien und Säuren, sowie um die Konstitution seines hierbei entstehenden Isomeren, das ich als Methylthiazolon (I) bzw. als dessen Enolform, Methyl-oxy-thiazol (II), erwiesen habe, während Tscherniac daran festhält, daß es Methylrhodim (III) sei.



Ich behandle die einzelnen Punkte seiner Kritik soweit als möglich in gleicher Reihenfolge.

Verhalten des Rhodan-acetons gegen Säuren: Die Behauptung Tscherniacs, daß verd. Salzsäure überhaupt nicht auf Rhodan-aceton einwirke, und daß unter den von meinem Mitarbeiter Arapides angegebenen Bedingungen Methyl-oxy-thiazol in merklicher Menge nicht entstehen soll, besteht nur in Tscherniacs Vorstellung und beruht auf seinen unrichtig angestellten Versuchen. Sie ist aber auch angesichts des folgenden Tatbestandes nicht verständlich. Bereits vor 40 Jahren hat I. Arapides<sup>2)</sup> festgestellt, daß das flüssige, damals noch nicht rein erhaltene Rhodan-aceton in wäßriger Lösung nach Zusatz von verd. Salzsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade verändert und in das gut krystallisierende Methyl-oxy-thiazol umgewandelt wird. Ebenso habe ich neuerdings mit Hrn. H. Schwaneberg bestätigt, daß sich diese Isomerisation schon nach 30 Min. langem Kochen in ca. 2-n. Salzsäure glatt vollzieht. Wendet man verdünntere Salzsäure an und kocht nur einige Minuten, was Tscherniac getan hat, so muß diese Umwandlung sicher wenigstens partiell erfolgt sein. Und wenn Tscherniac dies auf Grund seiner Versuche bestreitet, so hat er einfach das Gemisch von unverändertem Rhodan-aceton und Methyl-oxy-thiazol nicht trennen können; um so weniger darf er dann aber behaupten, er habe

<sup>1)</sup> B. 61, 574 [1928].

<sup>2)</sup> A. 249, 7 [1888].