

Aus 600 g Dienol konnten durch sorgfältige Fraktionierung 450 g Hexenol Sdp.₁₃ 58—63°, gewonnen werden.

Jasmon.

Ein aus Hexen-(x)-ol-(1) über die entsprechende Heptensäure usw. hergestelltes jasmonhaltiges Präparat fiel schon durch seinen Geruch auf, der erheblich vom Geruch des Jasmons aus natürlichem Hexenol bzw. aus Acrolein abwich. Auch sein Semicarbazon schmolz bereits bei 170—180°. Durch 8-maliges Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Schmp. auf 202°. Ein Gemisch mit Semicarbazon aus natürlichem Jasmon (Schmp. 204—205°) schmolz bei 203—204°.

66. Edmund Schjånberg: Zur Kenntnis der Hydrolyse einiger Thiolactone und der Lactonisierung einiger Mercaptosäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Stockholm.]

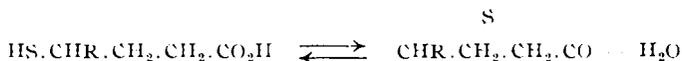
(Eingegangen am 9. Februar 1942.)

Thiolactone bilden sich sehr leicht aus γ - und δ -Mercaptosäuren und unterscheiden sich je nach der gegenseitigen Stellung der zur Anhydrierung dienenden Gruppen als γ - oder δ -Thiolactone voneinander, entsprechend den gewöhnlichen Lactonen.

Vor ungefähr 60 Jahren hat Fittig¹⁾ die ersten Untersuchungen über γ -Lactone ausgeführt. Seit dieser Zeit ist die Lactonchemie stark entwickelt worden. Systematische quantitative Untersuchungen über die Lactonbildung und die sauren und alkalischen Lactonhydrolysen liegen u. a. von Johansson²⁾, Holmberg³⁾, Sebelius⁴⁾ und Hagman⁵⁾ vor. Entsprechende Untersuchungen über Mercaptosäuren und Thiolactone gibt es nicht. Die Mercaptosäuren und die Thiolactone sind leicht zugänglich, seitdem die große Neigung der Thioessigsäure, an ungesättigte Säuren addiert zu werden, entdeckt worden ist⁶⁾. In drei Arbeiten⁶⁾ ist die Darstellung einer Anzahl γ - und δ -Thiolactone beschrieben worden. Die vorliegende Untersuchung behandelt die alkalische und saure Hydrolyse von vier γ -Thiolactonen und einem δ -Thiolacton sowie die Lactonisierung der entsprechenden Mercaptosäuren.

I) γ -Mercaptosäuren und γ -Thiolactone.

γ -Mercaptosäuren gehen unter Wasserabspaltung in γ -Thiolactone über:



In Wasser wird ein mehr oder weniger zugunsten des Lactons liegendes Gleichgewicht erreicht. Von beiden Seiten ausgehend, wird bei γ -Mercapto-

¹⁾ A. 200, 62 [1880]; 208, 111 [1881].

²⁾ B. 48, 1262 [1915]; Lunds Univ. Årsskr. N. F. Afd. 2, Bd. 12, Nr. 8 [1916]; B. 51, 480 [1918]; 55, 647 [1922].

³⁾ Svensk kem. Tidskr. 29, 29 [1917]; 30, 190, 215 [1918].

⁴⁾ Dissertat. Lund [1927].

⁵⁾ Dissertat. Lund [1924].

⁶⁾ Holmberg u. Schjånberg, Ark. Kemi, Mineral. Geol. Ser. A 14, Nr. 7 [1940]; Schjånberg, Svensk kem. Tidskr. 53, 282 [1941]; B. 74, 1751 [1941].

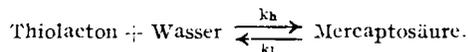
buttersäure ($\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$) und Thioitaminsäure ($\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$) dasselbe Gleichgewicht erreicht. Dieses verschiebt sich etwas mit der Temperatur, und aus dieser Verschiebung ist die Wärmetönung beim Übergang der Säure in das Lacton berechnet worden. Die Hydrolyse- und Lactonisierungs-Versuche sind mit und ohne Salzsäurezusatz ausgeführt worden. Bei sämtlichen Versuchen mit den beiden oben erwähnten Säuren ist gefunden worden, daß die Summe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und somit die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Lactonbildung und der Hydrolyse etwa proportional zu den berechneten Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen sind.

Die saure Hydrolyse und die saure Lactonisierung wurden auf folgende Weise ausgeführt: Etwa 1 g Thiolacton oder Mercaptosäure wurde in der im Thermostaten vorgewärmten Menge (100 ccm) Katalysatorsäure (Salzsäure) gelöst. Von einer Reihe mit Stickstoff ausgespülten (um Oxydation der Säure zu verhindern) Proberöhrchen wurde jedes mit 10 ccm Lösung beschickt, sodann zugeschmolzen und in den Thermostaten eingehängt. Nach den entsprechenden Zeiten wurden die Lösungen mit Natriumhydroxyd und nach Ansäuern durch Salzsäure mit Jod titriert. Durch die Jodtitration sollte festgestellt werden, ob eine Oxydation der Mercaptosäure stattgefunden hatte. Eine solche tritt bei sehr schwach sauren, neutralen und alkalischen Lösungen ein. Nach Abzug der Katalysatorsäure wurde die Menge gebildeter oder verschwundener Mercaptosäure erhalten. Zwei Proberöhrchen blieben so lange im Thermostaten, bis das Gleichgewicht sicher erreicht war.

Die Hydrolyse und die Lactonisierung ohne Salzsäure gingen sehr langsam vor sich. Bei der Hydrolyse lag Autokatalyse vor.

Die alkalische Hydrolyse wurde folgendermaßen ausgeführt: Zu vorgewärmten Lösungen einer gemessenen Menge Lacton in kohlenstoffreiem Wasser wurde eine bekannte Menge ebenfalls vorgewärmter Lauge gegeben. Nach bestimmten Zeiten wurde die Reaktion in einer Probe durch Säure gehemmt und die betreffende Lösung titriert.

Bei der gegenseitigen Umwandlung des Thiolactons und der entsprechenden Mercaptosäure ineinander in verd. wäßr. Lösung mit oder ohne Katalysatorsäure liegt eine umkehrbare, beiderseits monomolekulare Reaktion vor:



Wenn sich die Messungen auf die Hydrolyse beziehen, so wird

$$\frac{dx}{dt} = k_h(a - x) - k_1 \cdot x,$$

wobei k_h bzw. k_1 die Konstanten der Hydrolyse- bzw. Lactonisierungsgeschwindigkeit und a die Anfangskonzentration darstellen. Ferner ist x die Konzentration der zur Zeit (Min.) t gebildeten Mercaptosäure. Wird die Lactonisierung gemessen, so gilt analog:

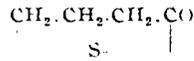
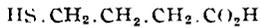
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_h \cdot x,$$

wobei a und x zweckentsprechend abgeänderte Bedeutung erhalten. Durch Integration erhält man

$$k_h + k_1 = -\frac{1}{t} \ln \left[1 - \left(1 + \frac{k_1}{k_h} \right) \cdot \frac{x}{a} \right] \quad \text{bzw.} \quad k_h + k_1 = -\frac{1}{t} \ln \left[1 - \left(1 + \frac{k_h}{k_1} \right) \cdot \frac{x}{a} \right].$$

Wenn dieselbe Lauge in jeder Kinetikreihe verwendet wird, können a und x gegen die entsprechenden Mengen Lauge A und X ausgetauscht werden.

1) γ -Mercaptobuttersäure und γ -Thiobutyrolacton.



Lactonisierung und saure Hydrolyse.

Die γ -Mercaptobuttersäure und das γ -Thiobutyrolacton wurden nach Holmberg und Schjånberg⁶⁾ dargestellt. Der Raumersparnis wegen sind nur die Einzelwerte bei 25° für eine Konzentration der Katalysatorsäure mitgeteilt. Die mittleren Fehler der Mittelwerte sind nach $E = \pm \sqrt{\frac{[\Delta i]^2}{n(n-1)}}$ berechnet.

Tafel 1.

Lactonisierung von γ -Mercapto-buttersäure bei 25°.

1.1808 g Mercaptosäure in 100.23 ccm 0.1125-n. HCl. [HCl] = 0.1113, $A = 9.29$.

Zeit	0.1045-n. NaOH in ccm	X	$(k_h + k_l) \times 10^4$
1140	19.02	0.92	1.78
1800	18.56	1.38	1.79
2400	18.18	1.76	1.80
3360	17.61	2.33	1.78
4740	17.13	2.81	1.74
6120	16.68	3.26	1.72
8280	16.13	3.81	1.73
35 Tage	14.92	5.02	—
60 Tage	14.94	5.00	—

$$k_h + k_l = 0.000176 \pm 0.000001$$

Tafel 2.

Saure Hydrolyse von γ -Thiobutyrolacton bei 25°.

0.6134 g Thiolacton in 100.23 ccm 0.1125-n. HCl. [HCl] = 0.1118, $A = 5.70$.

Zeit	0.1045-n. NaOH in ccm	X	$(k_h + k_l) \times 10^4$
1440	11.32	0.61	1.90
2460	11.62	0.91	1.73
3885	12.02	1.51	1.75
6840	12.46	1.75	1.60
10560	12.90	2.19	1.71
30 Tage	13.32	2.61	—
50 Tage	13.35	2.64	—

$$k_h + k_l = 0.000174 \pm 0.000005$$

Die Ergebnisse für die anderen Temperaturen und Konzentrationen der Katalysatorsäure sind in den Tafeln 3 und 4 angegeben. Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist als Wert für das Verhältnis $k_h:k_l$ der Mittelwert bei der betreffenden Temperatur verwendet worden.

Tafel 3.
Lactonisierung von γ -Mercapto-buttersäure.

Temp.	[HCl]	A	$(k_h + k_l) \times 10^5$	$\frac{k_h + k_l}{[\text{HCl}]}$	$k_h : k_l$	k_h	k_l
25°	0.0338	9.31	5.25 ± 0.06	0.00156	0.855	0.000724	0.000846
	0.0563	9.79	8.86 ± 0.09	0.00157	0.858		
	0.1113	9.29	17.6 ± 0.1	0.00158	0.854		
	Mittelwert:			0.00157	0.856		
35°	0.0281	9.21	11.8 ± 0.1	0.00420	0.891	0.00199	0.00223
	0.0562	9.30	23.2 ± 0.3	0.00413	0.890		
	0.1114	8.92	48.1 ± 0.4	0.00432	0.896		
	0.1000	5.05	42.2 ± 0.4	0.00422	0.891		
	Mittelwert:			0.00422	0.892		
45°	0.0281	9.34	30.7 ± 0.3	0.0109	0.930	0.00525	0.00565
	0.0563	9.00	60.8 ± 0.3	0.0108	0.927		
	0.1114	8.89	123 ± 2	0.0110	0.929		
	Mittelwert:			0.0109	0.929		

Tafel 4.
Saure Hydrolyse von γ -Thiobutyrolacton.

Temp.	[HCl]	A	$(k_h + k_l) \times 10^5$	$\frac{k_h + k_l}{[\text{HCl}]}$	$k_h : k_l$	k_h	k_l
25°	0.0279	5.87	4.48 ± 0.4	0.00161	0.852	0.000728	0.000852
	0.0559	5.49	8.78 ± 0.7	0.00157	0.855		
	0.1118	5.70	17.4 ± 0.5	0.00156	0.856		
	Mittelwert:			0.00158	0.854		
35°	0.0278	6.10	12.1 ± 0.2	0.00435	0.889	0.00200	0.00225
	0.0557	5.81	23.2 ± 0.3	0.00417	0.892		
	0.1115	5.87	47.0 ± 0.5	0.00422	0.894		
	Mittelwert:			0.00425	0.892		
45°	0.0278	5.76	30.8 ± 0.2	0.0111	0.933	0.00525	0.00565
	0.0555	5.94	61.3 ± 0.4	0.0110	0.929		
	0.1109	7.33	118 ± 1	0.0106	0.929		
	Mittelwert:			0.0109	0.930		

Wie aus den Tafeln 3 und 4 hervorgeht, sind nicht nur k_h und k_l , sondern auch das Verhältnis $k_h:k_l$ von der Temperatur abhängig. Die Temperaturfunktion kann durch die Arrheniussche Gleichung

$$k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$$

dargestellt werden, worin R die Gaskonstante, q die Aktivierungsenergie und α die sog. Aktionskonstante ist. k ist entweder k_h bzw. k_l oder das Verhältnis k_h/k_l . Die Tafel 5 enthält für die Temperaturintervalle 35—25° und 45—35° die berechneten Werte von q in kcal und α .

Tafel 5.

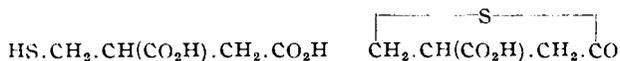
Temp.	$k_h \times 10^4$	q	α	$k_l \times 10^4$	q	α	$k_h : k_l$	q	α
25°	7.26	18.5	2.6×10^{10}	8.49	17.7	8.1×10^9	0.855	0.772	3.2
35°	20.0	18.8	4.4×10^{10}	22.4	18.0	1.2×10^{10}	0.892	0.791	3.3
45°	52.5			56.5			0.929		

Die Temperaturänderungen bewirken also Gleichgewichtsverschiebungen, die in solcher Richtung stattfinden, daß die Lactonkonzentration mit steigender Temperatur abnimmt. Der Übergang des Thiolactons in Mercaptosäure ist also mit Wärmeabsorption verbunden. Die Wärmetönung dieser Reaktion beträgt, wie aus der Tafel 5 hervorgeht, etwa 780 cal. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ist überraschend gut. Die α -Werte sind ungewöhnlich klein.

Alkalische Hydrolyse.

Für sämtliche Versuche mit Salzsäure als Katalysatorsäure wurde gefunden, daß die Summe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten etwa proportional zu den berechneten Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen ist. Während die Hydrolyse in neutraler Lösung kaum bemerkbar war und erst mit steigender Menge gebildeter Säure allmählich zunahm, trat die alkalische Hydrolyse des Thiolactons sehr schnell und vollständig ein. Leider sind keine Konstanten erhalten worden; versuchsweise berechnete Werte zeigen vielmehr einen sehr deutlichen Abfall (bis zu 40%). Die „Konstante“ k_a ist ungefähr 5 bei 25°, 10 bei 35° und 20 bei 45°. Die Werte stimmen bei den Hydrolysen durch Baryt und Natronlauge im großen und ganzen überein. Schon früher hat Holmberg⁷⁾ einwandfrei bewiesen, daß bei der alkalischen Hydrolyse der einfachen gewöhnlichen Lactone keine Kation-Katalyse vorliegt. Wie bei schwach sauren oder neutralen Lösungen nimmt auch bei alkalischen Lösungen eines Thiolactons der Jodverbrauch nicht mit derselben Geschwindigkeit wie der Laugeverbrauch zu. Dies deutet auf eine Oxydation der Mercaptogruppe oder auf eine Reaktion zwischen dem Thiolacton und der gebildeten Mercaptosäure unter Bildung von Verbindungen ohne Mercaptogruppen. Eine alkalische Lösung eines Thiolactons verbraucht nach einem Tage kein Jod.

2) Thioitamalsäure und Thioparaconsäure.



Thioitamalsäure und Thioparaconsäure wurden nach Holmberg und Schjånberg⁶⁾ dargestellt. Um eine Oxydation der Thioitamalsäure bei der Hydrolyse der Acetylthioitamalsäure zu vermeiden, wurde anstatt 3 Tage nur 3 Stdn. mit Alkali hydrolysiert. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die Lösung mit Äther extrahiert, welcher im Vak.

⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. 80, 587 [1912].

abgetrieben wurde. Nach einer Umkrystallisation aus Wasser war die Säure rein.

0.1088 g Sbst.: 13.02 ccm 0.1019-*n.* NaOH. Äquiv.-Gew. 82.0 (ber. 82.1), 6.87 ccm 0.0960-*n.* J. Mol.-Gew. 164.8 (ber. 164.1).

Durch Erhitzen der Thioitamalsäure wurde die Thioparaconsäure dargestellt⁶⁾.

0.2024 g Sbst.: 15.00 ccm 0.1019-*n.* NaOH, nach 3 Tagen mit 1.26 ccm 0.1125-*n.* HCl zurücktitriert. Äquiv.-Gew. 145.9 (ber. 146.1). Schmp. 109—110°.

Lactonisierung und saure Hydrolyse.

Der Raumerparnis wegen sind wie früher nur zwei Tafeln (6 und 7) angeführt. Die Tafeln 8 und 9 enthalten eine Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse.

Tafel 6.

Lactonisierung von Thioitamalsäure bei 25°.

1.0446 g Mercaptosäure in Salzsäure gelöst, so daß die Konzentration der Salzsäure 0.1000-*n.* war. $A = 12.46$.

Zeit	0.1019- <i>n.</i> NaOH in ccm	X	$(k_h + k_l) \times 10^6$
1800	21.89	0.38	7.68
3000	21.65	0.62	7.88
7200	20.94	1.33	8.02
10200	20.62	1.65	8.06
14640	20.23	2.04	8.07
17200	20.09	2.18	7.81
25900	19.69	2.58	8.08
60 Tage	19.30	2.97	—
90 Tage	19.33	2.94	—

$$k_h + k_l = 0.0000794 \pm 0.0000006$$

Tafel 7.

Saure Hydrolyse von Thioparaconsäure bei 25°.

0.9896 g Thiolacton in Salzsäure gelöst, so daß die Konzentration der Salzsäure 0.1000-*n.* war. $A = 6.63$.

Zeit	0.1019- <i>n.</i> NaOH in ccm	X	$(k_h + k_l) \times 10^6$
1380	16.80	0.36	7.87
1920	16.93	0.49	7.86
2760	17.13	0.69	7.96
4320	17.47	1.03	8.07
6600	17.86	1.42	7.84
10600	18.49	2.05	8.30
15660	18.94	2.50	8.01
90 Tage	19.92	3.48	—
120 Tage	19.96	3.52	—

$$k_h + k_l = 0.0000799 \pm 0.0000006$$

Tafel 8.
Lactonisierung von Thioitamalsäure.

Temp.	[HCl]	A	$(k_h + k_l) \times 10^5$	$\frac{k_h + k_l}{[\text{HCl}]}$	$k_h : k_l$	k_h	k_l
25°	0.025	11.44	2.04 ± 0.06	0.000816	1.118		
	0.050	12.24	4.03 ± 0.05	0.000806	1.118		
	0.100	12.46	7.94 ± 0.06	0.000794	1.112		
			Mittelwert:	0.000805	1.116	0.000425	0.000380
35°	0.025	10.20	5.77 ± 0.06	0.00231	1.073		
	0.050	11.06	11.3 ± 0.1	0.00226	1.071		
	0.100	11.08	22.9 ± 0.2	0.00229	1.067		
			Mittelwert:	0.00229	1.070	0.00118	0.00111
45°	0.025	11.54	16.2 ± 0.2	0.00648	1.003		
	0.050	11.56	32.5 ± 0.3	0.00650	1.007		
	0.100	11.16	65.4 ± 0.4	0.00654	1.007		
			Mittelwert:	0.00651	1.006	0.00326	0.00325

Tafel 9.
Saure Hydrolyse von Thioparaconsäure.

Temp.	[HCl]	A	$(k_h + k_l) \times 10^5$	$\frac{k_h + k_l}{[\text{HCl}]}$	$k_h : k_l$	k_h	k_l
25°	0.025	6.51	1.95 ± 0.03	0.000780	1.114		
	0.050	6.55	3.98 ± 0.04	0.000796	1.120		
	0.100	6.63	7.99 ± 0.06	0.000799	1.118		
			Mittelwert:	0.000792	1.117	0.000418	0.000374
35°	0.025	6.28	5.78 ± 0.04	0.00231	1.066		
	0.050	6.08	11.7 ± 0.2	0.00234	1.068		
	0.100	6.55	22.4 ± 0.2	0.00224	1.066		
			Mittelwert:	0.00230	1.067	0.00119	0.00111
45°	0.025	6.69	16.6 ± 0.1	0.00664	1.009		
	0.050	5.97	32.3 ± 0.4	0.00646	1.003		
	0.100	6.66	66.0 ± 0.4	0.00660	1.006		
			Mittelwert:	0.00657	1.006	0.00330	0.00327

Wie früher wurden die Aktivierungsenergien und die Aktionskonstanten für k_h , k_l und k_h/k_l berechnet (Tafel 10).

Tafel 10.

Temp.	$k_h \times 10^4$	q	α	$k_l \times 10^4$	q	α	$k_h : k_l$	q	α
25°	4.21			3.77			1.117		
		19.0	3.4×10^{10}		19.7	1.1×10^{11}		— 818 cal	0.324
35°	11.9			11.1			1.068		
		19.8	1.4×10^{11}		21.0	8.5×10^{11}		—1163 cal	0.167
45°	32.8			32.6			1.006		

Bei diesen beiden Verbindungen bewirken also Temperaturänderungen Gleichgewichtsverschiebungen in entgegengesetzter Richtung wie früher, indem die Lactonkonzentration mit steigender Temperatur zunimmt. Der Übergang der Mercapto Säure in Thiolacton ist also mit Wärmeabsorption verbunden. Die Wärmetönung beträgt etwa 1000 cal. Wie früher sind die α -Werte ungewöhnlich klein.

Die bisherigen Versuche sind sämtlich mit Salzsäurezusatz ausgeführt. Diejenigen ohne Salzsäure gaben ebenfalls gute Konstanten (Tafeln 11 und 12). Hieraus kann geschlossen werden, daß die Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei der Umwandlung der beiden Säuren ineinander nicht erheblich geändert wurde.

Tafel 11.

0.9680 g Thioitamalsäure wurden bei 45° in 100 ccm Wasser gelöst. Sie entspricht 10.36 ccm 0.1138-n. NaOH. $k_h:k_l = 1.006$.

Zeit	ccm NaOH	X	$(k_h + k_l) \times 10^5$
6840	9.61	0.75	5.00
10080	9.34	1.02	5.47
14400	9.07	1.29	4.81
18720	8.80	1.56	4.95
21960	8.60	1.76	5.21
28800	8.41	1.95	4.89
36000	8.23	2.13	4.84

$$k_h + k_l = 0.0000502 \pm 0.0000009$$

Aus den Werten $k_h + k_l = 0.00651$ (Tafel 8) und $k_h + k_l = 0.0000502$ (Tafel 11) wird die Wasserstoff-Ionen-Konzentration in einer 0.0589-m. Lösung zu $\frac{0.0000502}{0.00651} = 0.0077$ und die Dissoziationskonstante der Thioitamalsäure zu $\frac{0.0077}{0.0589 - 0.0077} = 1.2 \times 10^{-3}$ berechnet.

Aus den Werten für Thioparaconsäure in der Tafel 12 wird auf dieselbe Weise die Wasserstoff-Ionen-Konzentration und die Dissoziationskonstante einer 0.0704-n. Thioparaconsäure zu 0.0081 bzw. 1.1×10^{-3} berechnet. Die beiden Säuren sind also gleich stark mit der Dissoziationskonstante von etwa 0.001.

Tafel 12.

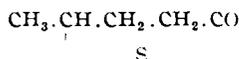
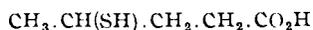
1.0285 g Thioparaconsäure wurde bei 45° in 100 ccm Wasser gelöst. Sie entspricht 6.19 ccm 0.1138-n. NaOH.

Zeit	ccm NaOH	X	$(k_h + k_l) \times 10^5$
4320	6.81	0.62	5.16
7220	7.20	1.01	5.45
11520	7.56	1.37	5.05
14400	7.91	1.62	5.13
17280	8.03	1.84	5.20
25920	8.56	2.37	5.56
34560	8.84	2.65	5.56

$$k_h + k_l = 0.0000530 \pm 0.0000008$$

Alkalische Hydrolyse.

Die alkalische Hydrolyse der Thioparacensäure, bei welcher die Geschwindigkeit sehr groß ist, gab wie bei γ -Thiobutyrolacton fallende Konstanten. Die „Konstanten“ bei der Hydrolyse mit Natronlauge sind bei 25°, 35° und 45° etwa 4, 8 bzw. 16 und mit Baryt etwa 10—12% höher. Eine schwache Kationkatalyse ist also vorhanden⁸⁾.

3) γ -Mercapto-valeriansäure und γ -Thiovalerolacton.

Lactonisierung und saure Hydrolyse.

Die γ -Mercapto-valeriansäure und das γ -Thiovalerolacton wurden nach Schjånberg⁶⁾ dargestellt. Die Forderung der Theorie, daß man sowohl von der Mercaptosäure als auch vom Thiolacton ausgehend zur gleichen Summe für die Konstanten der Geschwindigkeit der Lactonisierung und der Hydrolyse sowie zu demselben Gleichgewichtszustand gelangen würde, ist innerhalb der möglichen Versuchsfehler bei den früheren in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen erfüllt. Bei der γ -Mercapto-valeriansäure und dem γ -Thiovalerolacton ist dies nicht der Fall, indem zwar die Summe $k_h + k_l$ gleich, das Verhältnis k_h/k_l aber ungleich bei der Lactonisierung und der Hydrolyse wurde. Aus den Tafeln geht hervor, daß bei den Hydrolyseversuchen $k_l/k_h = 2.1$, bei den Lactonisierungsversuchen $k_h/k_l = 2.3$ wurde. Dies bedeutet, daß die Reaktion in verschiedenen Gleichgewichtszuständen endete. Von dem Lacton ausgehend, hatte man, als das Gleichgewicht eingetreten war, etwa 30% Lacton und von der Säure ausgehend etwa 30% Säure. Die Löslichkeiten der Säure und des Lactons sind klein, so daß die Menge Lauge, welche bei den Titrationen verbraucht wurde, gegenüber den der Katalysatorsäure entsprechenden sehr klein war, wodurch die Titrationsfehler sehr groß werden. Trotzdem und trotz der verschiedenen Gleichgewichtszustände wurden gute Konstanten erhalten. Wie bei den früheren Verbindungen lag Wasserstoff-Ionen-Katalyse vor.

Tafel 13.

Lactonisierung von γ -Mercapto-valeriansäure bei 25°.

0.6651 g Mercaptosäure in Salzsäure gelöst, so daß die Konzentration der Salzsäure 0.1000-n. war. $A = 4.92$.

Zeit	0.1008-n. NaOH in ccm	X	$(k_h : k_l) \times 10^4$
1200	14.35	0.49	3.30
1800	14.17	0.67	3.29
2400	14.00	0.84	3.42
3540	13.83	1.01	3.17
5100	13.62	1.22	3.30
20 Tage	13.30	1.54	—
40 Tage	13.33	1.51	—

$$k_h : k_l = 0.000330 \pm 0.000004$$

⁸⁾ Vergl. Holmberg, Svensk kem. Tidskr. **30**, 190 [1918].

Tafel 14.

Saure Hydrolyse von γ -Thiovalerolacton bei 25°. 0.6004 g Thiolacton in Salzsäure gelöst, so daß die Konzentration der Salzsäure 0.1000-n. war. A = 5.13.

Zeit	0.1008-n. NaOH in ccm	X	$(k_h + k_l) \times 10^4$
860	10.31	0.40	3.02
1500	10.51	0.60	2.96
2200	10.66	0.75	2.69
2640	10.82	0.91	2.96
4400	11.13	1.22	2.95
20 Tage	11.57	1.66	—
40 Tage	11.53	1.62	—

$$k_h + k_l = 0.000292 \pm 0.000006$$

Tafel 15.

Lactonisierung von γ -Mercapto-valeriansäure.

Temp.	[HCl]	A	$(k_h + k_l) \times 10^5$	$\frac{(k_h + k_l)}{[HCl]}$	$k_h : k_l$	k_h	k_l
25°	0.025	5.30	8.15 ± 0.10	0.00326	2.284	0.00227	0.00099
	0.050	5.24	16.1 ± 0.3	0.00322	2.308		
	0.100	4.92	33.0 ± 0.4	0.00330	2.250		
			Mittelwert:	0.00326	2.28		
35°	0.025	4.88	19.6 ± 0.3	0.00784	2.260	0.00535	0.00237
	0.050	5.38	38.0 ± 0.7	0.00760	2.313		
	0.100	4.91	77.2 ± 1.1	0.00772	2.201		
			Mittelwert:	0.00772	2.26		
45°	0.025	5.63	46.9 ± 0.8	0.0188	2.383	0.0129	0.0055
	0.050	5.36	92.8 ± 1.1	0.0186	2.342		
	0.100	4.96	177 ± 3	0.0177	2.233		
			Mittelwert:	0.0184	2.32		

Tafel 16.

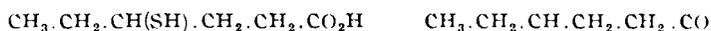
Saure Hydrolyse von γ -Thiovalerolacton.

Temp.	[HCl]	A	$(k_h + k_l) \times 10^5$	$\frac{k_h + k_l}{[HCl]}$	$k_l : k_h$	k_h	k_l
25°	0.050	5.23	15.1 ± 0.3	0.00302	2.08	0.00096	0.00201
	0.100	5.13	29.2 ± 0.6	0.00292	2.13		
			Mittelwert:	0.00297	2.11		
35°	0.050	5.43	39.1 ± 0.3	0.00782	2.05	0.00254	0.00535
	0.100	5.60	79.5 ± 1.0	0.00795	2.08		
			Mittelwert:	0.00789	2.07		
45°	0.050	5.47	98.0 ± 1.7	0.0196	2.09	0.0064	0.0132
	0.100	5.28	197 ± 3	0.0197	1.99		
			Mittelwert:	0.0196	2.05		

Wegen der Unsicherheit der Werte sind die Aktivierungsenergien und die Aktionskonstanten nicht berechnet.

Alkalische Hydrolyse.

Die alkalische Hydrolyse gab ebensowenig wie bei den früher erwähnten γ -Thiolactonen Konstanten. Die Hydrolyse verlief etwa mit derselben Geschwindigkeit wie bei dem γ -Butyrolacton und mit ungefähr demselben Abfall in den Konstanten.

4) γ -Mercapto-capronsäure und γ -Thiocaprolacton.

Lactonisierung und saure Hydrolyse.

Die γ -Mercapto-capronsäure und das γ -Thiocaprolacton wurden nach Schjånberg⁶⁾ dargestellt. Die Löslichkeit des Lactons in Wasser ist nur etwa 0.5 g/100 ccm = 0.04-n. Im Gleichgewicht war bei der sauren Hydrolyse die Konzentration des Lactons ungefähr 0.03 und die der Säure 0.007. Das Verhältnis k_h/k_l kann nämlich bei den drei Versuchstemperaturen 25°, 35° und 45° zu etwa 0.25 bestimmt werden. Die Konzentration der Katalysatorsäure betrug 0.05- und 0.10-n. Dies bedeutet, daß die Menge 0.1-n. Lauge, welche der im Gleichgewicht gebildeten Säure entsprach, höchstens 0.6 ccm ausmachte. Die Katalysatorsäure selbst entsprach 5 oder 10 ccm, wofür die Genauigkeit nicht so groß war (Tafel 17).

Bei den Lactonisierungsversuchen findet man $k_h/k_l = 1.7$ anstatt 0.25 bei der Hydrolyse. Die Verhältnisse sind also identisch mit den bei der γ -Mercapto-valeriansäure und dem dieser entsprechenden Thiolacton erhaltenen: verschiedene k_h/k_l -Werte, jedoch relativ gute $(k_h + k_l)$ -Konstante (Tafel 18).

Es liegt nahe, von Mischungen von Mercaptosäure und Thiolacton auszugehen und die Gleichgewichts-Konzentrationen zu bestimmen. Einige derartige Versuche sind auch ausgeführt worden. Die Ergebnisse waren aber wenig befriedigend. Wegen der kleinen Veränderungen im Laugeverbrauch wurden die bestimmten Gleichgewichts-Konzentrationen unsicher und wichen von den beiden obenerwähnten ab.

Die Verhältnisse bei der alkalischen Hydrolyse sind den früher erhaltenen analog, also fallende „Konstanten“ von ungefähr derselben Größe.

Tafel 17.

Lactonisierung von γ -Mercapto-capronsäure.

Temp.	[HCl]	A	$k_h + k_l$	$\frac{k_h + k_l}{[\text{HCl}]}$	$k_h : k_l$	k_h	k_l
25°	0.050	2.41	0.00030	0.0060	1.80		
	0.100	2.51	0.00055	0.0055	1.65		
		Mittelwert:		0.0057(5)	1.7	0.0036	0.0021
35°	0.050	2.63	0.00070	0.014	1.86		
	0.100	2.42	0.0013	0.013	1.65		
		Mittelwert:		0.013(5)	1.7	0.0082	0.0048
45°	0.050	2.49	0.0015	0.030	1.81		
	0.100	2.57	0.0030	0.030	1.61		
		Mittelwert:		0.030	1.7	0.019	0.011

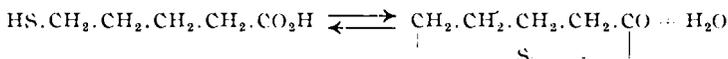
Tafel 18.
 Saure Hydrolyse von γ -Thiocaprolacton.

Temp.	[HCl]	A	$k_h + k_l$	$k_h + k_l$ [HCl]	$k_h:k_l$	k_h (mit $k_h:k_l = 0.25$ berechnet)	k_l
25°	0.050	3.21	0.00030	0.0060	0.24		
	0.100	2.88	0.00059	0.0059	0.24		
		Mittelwert:		0.0060	0.24	0.0012	0.0048
35°	0.050	2.75	0.00060	0.012	0.25		
	0.100	2.71	0.0013	0.013	0.26		
		Mittelwert:		0.013	0.25	0.0026	0.0104
45°	0.050	2.83	0.0013	0.026	0.27		
	0.100	2.74	0.0028	0.028	0.25		
		Mittelwert:		0.027	0.26	0.0054	0.0216

 II) δ -Mercaptosäuren und δ -Thiolactone.

 δ -Mercapto-valeriansäure und δ -Thiovalerolacton⁶⁾.

 Als einzige Beispiele für δ -Verbindungen sind δ -Mercapto-valeriansäure und δ -Thiovalerolacton untersucht worden.

 δ -Mercapto-valeriansäure geht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in δ -Thiovalerolacton über:

 In Wasserlösung mit oder ohne Katalysatorsäure war die δ -Mercapto-valeriansäure im Gegensatz zu den γ -Mercaptosäuren beständig, d. h. es trat zwar eine langsame Oxydation der Säure ein, aber keine Lactonisierung.

 Während bei γ -Thiolactonen die saure Hydrolyse nur unvollständig erfolgte, indem ein Gleichgewichtszustand zwischen Thiolacton und Mercaptosäure sich einstellte, war die Hydrolyse des δ -Thiovalerolactons eine vollkommene. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tafeln 19 und 20 wiedergegeben.

Tafel 19.

0.5114 g Thiolacton in Salzsäure gelöst, so daß die Konzentration der Säure 0.1000-n. war. A = 4.31.

Zeit	0.1019-n. NaOH in ccm	A—X	k
75	10.85	3.27	0.00368
120	11.27	2.85	0.00345
160	11.71	2.41	0.00363
210	12.09	2.03	0.00359
240	12.39	1.73	0.00380
405	13.03	1.09	0.00339
540	13.45	0.67	0.00345
3 Tage	14.14	—	—
6 Tage	14.11	—	—

$$k = 0.00357 \pm 0.00006$$

Die Tafel 20 enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tafel 20.

Temp.	[HCl]	A	k
25°	0.010	4.75	0.000387 ± 0.000006
	0.025	4.25	0.000920 ± 0.000006
	0.050	4.45	0.00177 ± 0.00003
	0.100	4.31	0.00353 ± 0.00006
35°	0.010	4.93	0.000900 ± 0.000010
	0.025	5.01	0.00221 ± 0.00003
	0.050	4.23	0.00434 ± 0.00004
	0.100	4.30	0.00857 ± 0.00008
45°	0.010	4.94	0.00206 ± 0.00002
	0.025	4.52	0.00488 ± 0.00007
	0.050	4.66	0.0101 ± 0.0001
	0.100	4.33	0.0195 ± 0.0003

Wie aus der Tafel 20 hervorgeht, ist die Geschwindigkeit von der Konzentration der Katalysatorsäure abhängig, es liegt aber keine direkte Proportionalität vor. Die Ursache ist, daß in saurer Lösung sich zwei parallele, monomolekulare Hydrolyse-Reaktionen vollziehen. Für die Lactonhydrolyse gilt allgemein

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x) + k_s(a-x) \times [H^+] + k_a \times [OH^-].$$

Hier bedeuten k_0 bzw. k_s und k_a die Konstanten der Wasserhydrolyse bzw. der sauren und der alkalischen Hydrolyse. In nicht allzu schwach sauren Lösungen kann $k_a \times [OH^-]$ vernachlässigt werden. Bei den γ -Lactonen konnte auch $k_0 \times (a-x)$ vernachlässigt werden; dies ist, wie aus der Tafel 20 hervorgeht, jedoch bei dem δ -Thiovalerolacton nicht der Fall. Durch Integration erhält man

$$k = k_0 + k_s \times [H^+],$$

wobei k die in der Tafel 20 befindliche Konstante ist. k_0 und k_s werden mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, unter der Voraussetzung, daß $[H^+] =$ der Konzentration der Salzsäure $[HCl]$. Hierbei wurden die in der Tafel 21 befindlichen Werte erhalten. Von den gefundenen k_0 - und

Tafel 21.

Temp.	[HCl]	k	k _{ber.}	k ₀	k _s
25°	0.010	0.000387	0.000382		
	0.025	0.000920	0.000912		
	0.050	0.00177	0.00179		
	0.100	0.00357	0.00356	0.000029	0.0353
35°	0.010	0.000900	0.000920		
	0.025	0.00221	0.00220		
	0.050	0.00434	0.00432		
	0.100	0.00857	0.00858	0.000069	0.0851
45°	0.010	0.00206	0.00210		
	0.025	0.00488	0.00510		
	0.050	0.0101	0.00986		
	0.100	0.0195	0.0196	0.00016	0.194

k_s -Werten ausgehend, ist k rückwärts berechnet worden und auch in der Tafel 21 unter $k_{ber.}$ aufgeführt.

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen k und $k_{ber.}$ so befriedigend, daß ein Zweifel bezüglich der Richtigkeit der Erklärung des Hauptverlaufs kaum herrschen kann.

In der Tafel 22 werden die berechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten wiedergegeben.

Tafel 22.

Temp.	k_s	q	α	k_0	q	α
25°	0.0353			0.000029		
		16.0	2.1×10^{10}		15.8	1.3×10^7
35°	0.0851			0.000069		
		16.0	2.0×10^{10}		16.4	2.5×10^7
45°	0.194			0.00016		

Es wurde bereits oben erwähnt, daß bei der neutralen Hydrolyse der γ -Thiolactone Autokatalyse vorliegt. Dies gilt auch für das δ -Thiovalerolacton, wie aus der Tafel 23 hervorgeht.

Tafel 23.

0.6752 g δ -Thiovalerolacton in 100 ccm Wasser bei 45° gelöst. A = 5.11 ccm 0.1138-n. NaOH.

Zeit	ccm NaOH	A—X	$k \times 10^4$
870	0.80	4.31	1.96
1440	1.50	3.61	2.41
1920	2.14	2.97	2.83
2880	3.14	1.97	3.31
3360	3.58	1.53	3.59
4440	4.16	0.95	3.79
14 Tage	5.10	—	—
21 Tage	5.13	—	—

Die alkalische Hydrolyse des δ -Thiovalerolactons verläuft zu schnell, als daß die Geschwindigkeitskonstanten mit einer größeren Genauigkeit bestimmt werden könnten.

Zusammenfassung.

In der Mehrzahl der untersuchten Fälle haben sich die Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten der Lactonisierung und der sauren Hydrolyse mit vorzüglicher Genauigkeit durchführen lassen. Bei der γ -Mercapto-valeriansäure und der γ -Mercapto-capronsäure und den entsprechenden Thiolactonen, also mit dem Schwefel an einem tertiären Kohlenstoffatom, sind verschiedene Gleichgewichtszustände bei der Lactonisierung und der sauren Hydrolyse erhalten worden. Die δ -Mercapto-valeriansäure ist beständig, insofern als die Säure in Wassrlösung sich nicht lactonisiert, während die Hydrolyse des δ -Thiovalerolactons vollkommen ist. Temperaturänderungen verursachen nicht nur Geschwindigkeitsänderungen, sondern auch Verschiebungen des Gleichgewichts. Aus der Temperaturabhängigkeit wurden die Aktivierungsenergien und die Aktionskonstanten berechnet.

Beim Vergleich der für ein bestimmtes Thiolacton bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen erhaltenen Geschwindigkeiten ergibt sich, daß für die γ -Thiolactone

die gefundenen Konstanten $k_{11} + k_1$ der Konzentration der Katalysatorsäure streng proportional sind. Dies gilt auch für die γ -Mercapto-säuren. Bei dem δ -Thiolacton liegt eine deutliche Wasserverseifung vor.

Durch Alkylsubstitution am schwefelbindenden Kohlenstoffatom wird die Geschwindigkeitskonstante $k_{11} + k_1$ vergrößert. Eine Carboxylgruppe in β -Stellung zu dem Schwefelatom verkleinert die Geschwindigkeitskonstante auf etwa die Hälfte.

Wenn man γ - und δ -Thiolactone vergleicht, findet man, daß das δ -Thiolacton sehr viel rascher sauer hydrolysiert wird als das entsprechende γ -Thiolacton. Für die alkalische Hydrolyse sind keine Geschwindigkeitskonstanten erhalten worden; versuchsweise berechnete Konstanten zeigen sehr deutliches Abfallen im Laufe eines Versuchs. In rein wäßriger Lösung liegt in sämtlichen Fällen Autokatalyse vor.

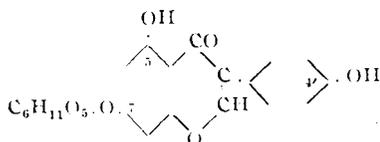
67. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Über Sophorabiosid, ein neues Glykosid der *Sophora japonica* L.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 21. Februar 1942.)

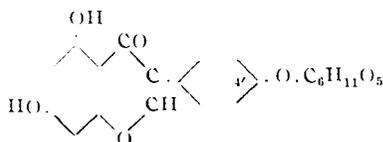
Ältere Untersuchungen stellten in den Früchten der *Sophora japonica* L. die Gegenwart von Rutin fest. Es wurde unter den Namen Melin¹⁾, später Sophorin²⁾ beschrieben. Vor einigen Jahren konnten französische Forscher aus den Früchten derselben Pflanze zwei neue Glykoside darstellen, die sie mit den Namen Sophoricosid³⁾ und Sophoraflavonolosid⁴⁾ belegten. Da letzteres eine sehr interessante neue Biöse zu enthalten scheint, haben wir versucht, das Glykosid nach den Angaben der Autoren darzustellen. Wir verarbeiteten in den Jahren 1939 sowie 1940 ungefähr je 50 kg frische Sophorafrüchte der September- bzw. Oktobererrnte, konnten aber neben dem Sophoricosid das Sophoraflavonolosid nicht auffinden. Dagegen konnten wir an Stelle des Sophoraflavonolosids ein schön krystallisiertes neues Glykosid isolieren, das ein Biosid des Isoflavonderivats Genistein darstellt und Sophorabiosid genannt werden soll.

Sophoricosid ist nach den Untersuchungen der französischen Forscher ein β -Glykosid des Genisteins, welches verschieden ist von dem von Walz⁵⁾ in seiner Struktur vollkommen aufgeklärten Genistin, das ein Genisteinglykosid-(7) (I) darstellt. — In unserem Institut konnte Herr L. Farkas beweisen, das Sophoricosid die Zuckergruppe an dem 4'-Hydroxyl gebunden enthält und demnach die Konstitution II besitzt. Die Untersuchungen, die den Beweis hierfür enthalten, werden wir aus äußeren Gründen erst später veröffentlichen.



I. Genistin =

5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glucosid-(7).



II. Sophoricosid =

5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glucosid-(4').

1) Stein, Journ. prakt. Chem. **58**, 399 [1853]; **85**, 351 [1862]; **88**, 280 [1863].

2) Foerster, B. **15**, 214 [1882].

3) C. Charaux u. J. Rabaté, Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 454 [1938].

4) J. Rabaté u. J. Dussy, Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 459 [1938].

5) A. **489**, 118 [1931].