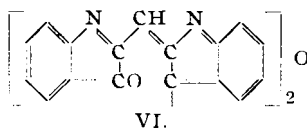


bräunlichschwarze Krystalle abgeschieden, welche in Eisessig beim Kochen mit rotbrauner Farbe löslich sind und beim Erkalten als braune Blättchen



auskrystallisieren. Mit Pyridin werden aber auch diese durch weiteres Stehenlassen wieder verändert, so daß schließlich nach 2-jährigem Stehenlassen etwa 30% in Eisessig unlösliche, in Pyridin sehr schwer lösliche, fast schwarze Krystalle abgeschieden waren. Konz. Schwefelsäure gibt eine braun-olive Lösung, alkoholisches Kali löst mit rötlicher Farbe, welche auch bei längerem Stehenlassen nicht verschwindet. Die Analyse stimmt auf ein Produkt aus 2 Mol.—1H<sub>2</sub>O.

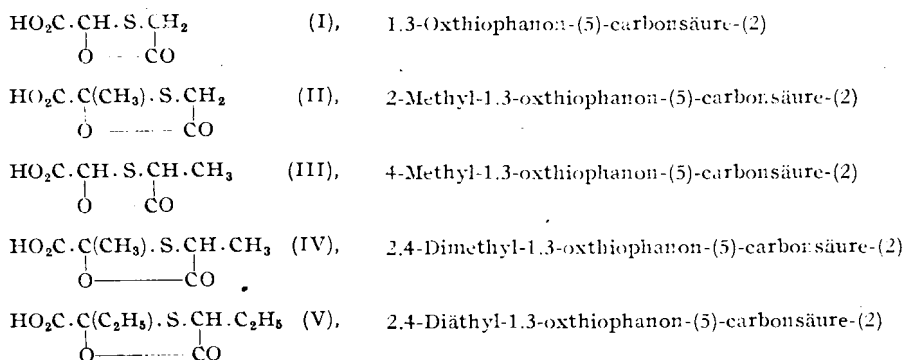
C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 76.98, H 3.39, N 10.57. Gef. C 76.74, H 3.55, N 10.47.

Man kann annehmen, daß es sich, ähnlich wie bei den von Oddo<sup>5)</sup> und von Baudisch u. Hoschek<sup>6)</sup> durch Belichten von Indolen erhaltenen Produkten, um einen Diindolyl-(3)-äther VI handelt.

### 139. Erik Larsson: Die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse einiger Alkylsubstitutionsderivate von 1.3-Oxthiophanon-(5)-carbonsäure-(2).

(Aus d. Organ.-chem. Laborat., Chalmers Techn. Hochschule, Gothenburg.  
(Eingegangen am 10. Juli 1943.)

K. Jönsson<sup>1)</sup> hat die folgenden  $\gamma$ -Lactonsäuren dargestellt, deren Formeln aus der Einführung von Carboxyl- und Alkylgruppen in 1.3-Oxthiophanon-(5) hergeleitet werden können:



Die Moleküle und Ionen dieser schwefelhaltigen  $\gamma$ -Lactonsäuren werden in wäßriger Lösung in gleicher Weise hydrolysiert, wie diejenigen der  $\gamma$ -Lacton-

<sup>5)</sup> Gazz. chim. Ital. **46** I, 325 [1916].

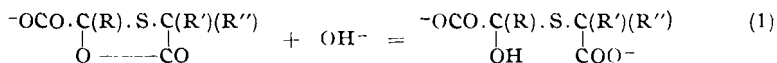
<sup>6)</sup> B. **49**, 2580 [1916].

<sup>1)</sup> Über einige  $\alpha$ -Thionylcarbonsäuren und ihre Umlagerungen, Dissertat. Lund 1929.

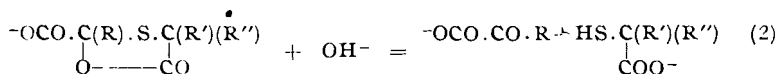
säuren, die eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe statt des Schwefelatoms im Fünfring enthalten. Hierbei entstehen in der ersten Stufe die Moleküle und Ionen der entsprechenden Oxysäure. Diese zerfallen in einer zweiten Stufe ganz oder teilweise in Moleküle und Ionen von Oxo- und Mercaptosäuren<sup>2)</sup>.

Im folgenden werden einige Angaben über die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse der Ionen einiger der oben erwähnten Lactonsäuren mitgeteilt.

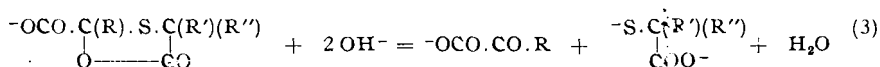
Die alkalische Hydrolyse des Ions einer der Lactonsäuren I—V verläuft in der ersten Stufe nach



Die Oxysäure-Ionen zerfallen sofort und vollständig in Oxo- und Mercaptosäure-Ionen. Die Bruttogleichung der Hydrolyse wird daher



1 zw.



denn die Mercaptosäure kann in der alkalischen Lösung als einwertiges und als zweiwertiges Ion vorliegen. Zeitbestimmend für die Hydrolyse ist (1). Daher gilt

$$\frac{dx}{dt} = k[\text{OH}^-](a - x) \quad (4)$$

wo  $[\text{OH}^-]$  die Hydroxyl-Ionen-Konzentration und  $(a - x)$  die Lactonsäure-Ionen-Konzentration zur Zeit  $t$  (Min.) ist.  $a$  ist die Anfangskonzentration der Lactonsäure-Ionen. Wenn wir die Hydrolyse mit einer vollständig dissoziierten Base wie  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  von der Anfangskonzentration  $b$  ausführen, so gilt für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration zur Zeit  $t$  ein komplizierter Ausdruck, in den außer  $a$ ,  $b$ ,  $x$  noch die zweite Dissoziationskonstante der Mercaptosäure und das Ionenprodukt des Wassers eingehen. Es wurden Bestimmungen von  $x$  in Lösungen ausgeführt, in welchen  $a = 0.001$ — $0.002$  und  $b \geq 0.01$  waren. In diesen Fällen ist  $b - 2x$  ein guter Näherungswert für die Hydroxyl-Ionen-Konzentration<sup>3)</sup> und man hat

$$\frac{dx}{dt} = k(b - 2x)(a - x) \quad (5)$$

Die alkalische Hydrolyse der hier behandelten Lactonsäure-Ionen kann in der Weise verfolgt werden, daß man die Reaktionslösung mit Essigsäure sauer macht und die gebildete Mercaptosäure mit Jodlösung titriert. In einer früheren Arbeit<sup>4)</sup> ist die Hydrolyse der Ionen der Lactonsäure II in

<sup>2)</sup> E. Larsson, *Svensk kem. Tidskr.* **53**, 1 [1941] (C. **1941** II, 2076).

<sup>3)</sup> Betreffend die zweiten Dissoziationskonstanten einiger Mercaptosäuren verweise ich auf meine Arbeit in *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **172**, 375 [1928].

<sup>4)</sup> E. Larsson, *Svensk kem. Tidskr.* **53**, 241 [1941] (C. **1941** I, 1373).

dieser Weise untersucht und die Konstante  $k$  nach (5) berechnet worden. Es wurden etwa 15 Versuchsreihen ausgeführt, um die Konstanten  $k$  für die Ionen der Lactonsäuren I, II, IV und V zu bestimmen<sup>5)</sup>. In Tafel 1 sind die erhaltenen  $k$ -Werte nebst den  $a$ - und  $b$ -Werten der Lösungen, für welche sie gelten, zusammengestellt. Einige von den Lösungen waren mit Natriumchlorid der Konzentration  $c$  versetzt, um ihnen eine höhere Ionen-Konzentration zu geben, als diejenige, die mit  $a$  und  $b$  allein erhalten wurde. Die Versuchstemperatur war in allen Fällen 20.0°.

Tafel 1.

Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der alkalischen Hydrolyse der Ionen der Lactonsäuren I, II, IV und V.

Lactonsäure	a	b	c	k
I	0.001	0.01	--	groß
II	0.001	0.01	--	92
II	0.0022	0.01	--	90
II	0.0022	0.01	0.1	118
IV	0.001	0.015	--	41
IV	0.002	0.014	--	38
IV	0.001	0.015	0.1	48
IV	0.002	0.015	0.1	50
V	0.001	0.014	--	19.1
V	0.002	0.013	--	18.5
V	0.001	0.014	0.1	22.3

Aus der Tafel 1 geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Hydrolyse der untersuchten Lactonsäure-Ionen mit steigender Anzahl und Größe der Substituenten sinkt. In Gegenwart von Natriumchlorid erhält man höhere Werte für die Konstanten als ohne Zusatz dieses Salzes, was zu erwarten ist, da wir hier Reaktionen zwischen zwei negativen Ionen haben (Ionenkatalyse).

### Beschreibung der Versuche.

Die alkalische Hydrolyse wurde in der folgenden Weise untersucht: Eine kohlenstofffreie, mit Wasserstoff sorgfältig von Luft befreite Natronlauge wurde zu einem bekannten Vol. kohlenstoff- und luftfreiem Wasser gegeben. Diese Lösung (200—300 ccm) wurde im Thermostaten bei  $20.00^\circ \pm 0.05^\circ$  gehalten. Eine gewogene Menge der fein gepulverten Lactonsäure wurde in einem Wäggläschen mit höchstens etwa 0.5—1 ccm Äther gelöst und das gefüllte Wäggläschen zur Zeit  $t = 0$  in den die Natronlauge enthaltenden Kolben geworfen. Beim Umschütteln entstand in einigen Sekunden eine homogene Lösung. Nachdem diese  $t$  Min. im Thermostaten aufbewahrt worden war, wurde sie mit 5 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Die nunmehr saure Lösung wurde etwa 0.1- $n$ . bezüglich Kaliumjodid gemacht und mit einer 0.05- $n$ . Jodlösung titriert. Aus der Konzentration der Natronlauge und aus der eingewogenen Lactonsäuremenge wurden  $a$  und  $b$  berechnet. Die Jodtitration gab  $x$ . Der Zusatz von Kaliumjodid verhindert Reaktionen zwischen Jod und den bei der Jodtitration gebildeten Dithiodifettsäuren. Es ist wesentlich, daß alle alkalische Lösungen frei von Sauerstoff sind, da sonst die Mercaptosäuren vom Sauerstoff oxydiert werden.

<sup>5)</sup> Die Lactonsäuren III, IV und V müssen in je zwei Racemformen vorkommen. Bisher ist von jeder nur eine Form dargestellt.

Die Lactonsäuren wurden gemäß den Angaben Jönssons dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Ihre Schmelzpunkte waren

Lactonsäure I: 145°, Lactonsäure II: 137°, Lactonsäure IV: 108°, Lactonsäure V: 81°.

Ich versuchte, die Hydrolyse der Ionen der Lactonsäure I in einer Lösung mit  $a = 0.001$  und  $b = 0.01$  zu studieren. Die Geschwindigkeit war jedoch zu groß. Auch Messungen in einem Bicarbonat-Carbonat-Puffer gelangen nicht, vor allem wegen der großen Geschwindigkeit. In Tafel 1 ist daher  $k$  dieser Hydrolyse als groß angegeben.

Die obige Untersuchung wurde mit Mitteln von Chalmers Forskningsfond ausgeführt.

#### 140. L. u. A. Kofler: Zu den Bemerkungen und Ergänzungen zu unserer Arbeit über „Isomorphie, Impffverwandschaft und Korrespondenz“\*) von A. Neuhaus\*\*).

[Aus d. Pharmakogn. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 28. Mai 1943.)

Es war und ist naturgemäß das Bestreben A. Koflers, die Leistungsfähigkeit ihrer thermoanalytischen Mikromethoden<sup>1)</sup> zu beweisen. Hierzu benutzt sie Systeme, die im Schrifttum schon beschrieben sind, unter anderem solche, die als Beispiele für bestimmte Typen von Zustandsdiagrammen oder als Ausgangspunkt und Grundlage von Anschauungen über die Vertretbarkeit bestimmter Atome und Atomgruppen dienen. Dabei zeigte sich, daß zahlreiche Zustandsdiagramme des Schrifttums unvollständig oder unrichtig sind, daß man hingegen mit Hilfe unserer Methoden die wahren, oft recht komplizierten Beziehungen dieser Zweistoffsysteme erkennen kann.

Neuhaus\*\*) greift nun einige Beispiele aus unseren Veröffentlichungen heraus und sagt, daß bei diesen bisher lediglich die bekannten stabilen Modifikationen röntgenographisch und teilweise auch kristallographisch untersucht und verglichen worden seien. Systemuntersuchungen mit den üblichen kristallographisch-röntgenographischen Methoden seien bisher noch nicht durchgeführt worden. Aus Vergleichen unserer vollständigen Systemuntersuchungen mit Teiluntersuchungen nach anderen Methoden dürften wir daher keinen Beweis für die größere Leistungsfähigkeit unserer Methoden ableiten.

Dazu ist folgendes zu sagen: Wir konnten uns bei unseren Schlußfolgerungen nur an das halten, was im Schrifttum über die Beziehungen in den untersuchten Systemen ausgesagt war. Diesen Aussagen stellten wir unsere eigenen Befunde gegenüber.

Wir betonen dies, weil Neuhaus\*\*) beim System Dibenzyl—Azobenzol (1c) schreibt: „Auch hier sind röntgenographisch bisher nur die reinen Komponenten untersucht worden, nicht aber, wie die Arbeit von K. u. K. ausdrücken zu wollen scheint, Mischglieder.“ Wir haben in unserer Arbeit\*)<sup>2)</sup> nur geschrieben, daß im Schrifttum das Zustandsdiagramm als lückenlos mischbar galt, „welche Angaben durch Robertson auch röntgenographisch bestätigt wurden“. Diese Erwähnung Robertsons ist auch in Standardwerken der organischen Chemie zu finden<sup>3)</sup>.

\*) L. u. A. Kofler, B. **75**, 1649 [1942].   \*\*) A. Neuhaus, B. **76**, 531 [1943].

<sup>1)</sup> A. Kofler, Ztschr. physik. Chem. [A] **187**, 201, 363 [1941]; Ztschr. Elektrochem. **47**, 810 [1941].

<sup>2)</sup> A. Kofler u. M. Brandstätter, Ztschr. physik. Chem. **190**, 341 [1942].

<sup>3)</sup> W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1941, S. 277.