

welche zusammen mit dem Ätherextrakt mit Diazomethan verestert und dann fraktioniert wurden. Außer einem Vorlauf von 0.13 g Bernsteinsäureester wurde eine bei 150 bis 170° Badtemperatur (0.3 Torr) siedende Fraktion erhalten, aus welcher nach Verseifung 0.168 g Isohemipinsäure isoliert wurden. Aus den höhersiedenden Anteilen konnte keine definierte Verbindung gewonnen werden. Der acetun unlösliche Anteil erwies sich als reine Dehydro-diveratrumsäure.

81. Horst Böhme und Hans Schran: Über die Hydrolyse von Thioisäureestern in Wasser-Dioxan-Gemischen.

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.]

(Eingegangen am 17. Juni 1949.)

Die Hydrolyse der Thioisäureester erfolgt durch Spaltung zwischen Acylrest und Schwefelatom. Sie wird durch Säuren katalytisch beschleunigt, wobei aber keine lineare Beziehung zwischen Säurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit besteht. Im Vergleich zu den analogen Carbonsäureestern werden die Thioisäureester im sauren Medium wesentlich langsamer gespalten, während im alkalischen beide Reaktionen mit praktisch gleicher Geschwindigkeit ablaufen.

Die Hydrolyse der Carbonsäureester ist eine der am häufigsten untersuchten chemischen Reaktionen, deren Mechanismus und Kinetik durch die Arbeiten einer großen Zahl von Forschern weitgehend geklärt ist¹⁾. Hingegen sind die entsprechenden Umsetzungen der analogen Schwefelverbindungen, der Thio-, Thion- und Dithioisäureester bisher kaum untersucht worden, und außer einigen qualitativen Angaben sind keine diesbezüglichen im Schrifttum zu finden²⁾.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über die Unterschiede im Reaktionsverhalten und in der Reaktionsfähigkeit entsprechend gebauter sauerstoff- bzw. schwefelhaltiger, organischer Verbindungen³⁾ haben wir uns zunächst mit der säurekatalysierten Hydrolyse der Thioisäureester befaßt und sie mit der entsprechenden Umsetzung der Carbonsäureester verglichen.

Die Thioisäureester sind ausnahmslos in Wasser wesentlich weniger löslich als die analogen Carbonsäureester. Um trotzdem nicht auf die Vorteile einer Untersuchung der Umsetzung im homogenen Medium verzichten zu müssen, wurden die Hydrolysen in Wasser-Dioxan-Gemischen durchgeführt, ein Verfahren, das sich in allen ähnlichen Fällen bisher bestens bewährt hat^{3, 4)}. Die

¹⁾ Vergl. W. Hüchel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1943; F. Klages, in R. Criegee, Katalyse i. d. organ. Chemie, Wien 1943; J. N. E. Day u. C. K. Ingold, Trans. Faraday Soc. **37**, 686 [1941].

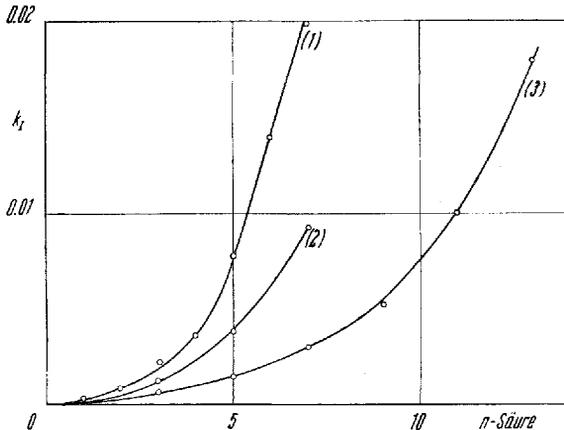
²⁾ Nach Abschluß dieser Arbeit, die als Dissertation von H. Schran im März 1948 eingereicht wurde, erschien eine Untersuchung von J. R. Schaefgen, Journ. Amer. chem. Soc. **70**, 1308 [1948], über die Hydrolyse von Thioessigsäure-S-äthylester in wäbr. Aceton. Soweit es den Spezialfall dieser Verbindung betrifft und die Versuchsanordnung eine ähnliche ist, sind die dort wiedergegebenen Befunde eine Bestätigung der Ergebnisse unserer Arbeit, deren Rahmen hinsichtlich der untersuchten Stoffe sowie der Variation der Versuchsbedingungen ungleich weiter gespannt ist.

³⁾ H. Böhme, B. **74**, 248 [1941]; H. Böhme, H. Pfeifer u. E. Schneider, B. **75**, 900 [1942]; H. Böhme u. K. Sell, B. **81**, 123 [1948].

⁴⁾ H. Böhme u. H.-J. Henning, Ztschr. Naturforsch. **1**, 580 [1946].

Zusammensetzung dieses Gemisches wurde zunächst nach dem praktischen Gesichtspunkt der Löslichkeit von Ester und katalysierendem Stoff gewählt. In besonderen Versuchen wurde weiter die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Wasser-Dioxan-Gemisches geprüft.

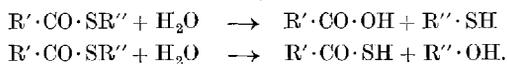
Zunächst haben wir am Beispiel des Thioessigsäure-*S*-äthylesters untersucht, ob die Verseifung in Wasser-Dioxan-Gemischen durch Säuren katalytisch beschleunigt wird. Dies ist, wie erwartet, der Fall und die durch Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Perchlorsäure oder Trichloressigsäure katalysierten Hydrolysen verlaufen nach der 1. Ordnung. Bemerkenswert ist, wie die Abbild. 1 zeigt, daß keine linearen Beziehungen zwischen Säurekonzentration und



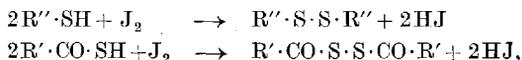
Abbild. 1. Säurekatalysierte Hydrolyse von Thioessigsäure-*S*-äthylester in Wasser-Dioxan-Gemisch (70 Vol.-% Wasser); $t = 25^\circ$. (1) Chlorwasserstoff, (2) Perchlorsäure, (3) Schwefelsäure.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestehen. Eine Erhöhung der Säurekonzentration von 1-normal auf 7-normal bedingt bei Chlorwasserstoff eine 60mal, bei Schwefelsäure eine 20mal und bei Perchlorsäure eine 30mal größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Es sei vorerst noch dahingestellt, ob dieser Effekt für die Thioessigsäureester charakteristisch ist, oder ob er durch das Lösungsmittel — besonders dessen „basischen Charakter“ — bedingt ist.

Die Hydrolyse des Thioessigsäure-*S*-äthylesters, die durch jodometrische Titration verfolgt wurde, kann auf zwei verschiedenen Reaktionswegen erfolgen:

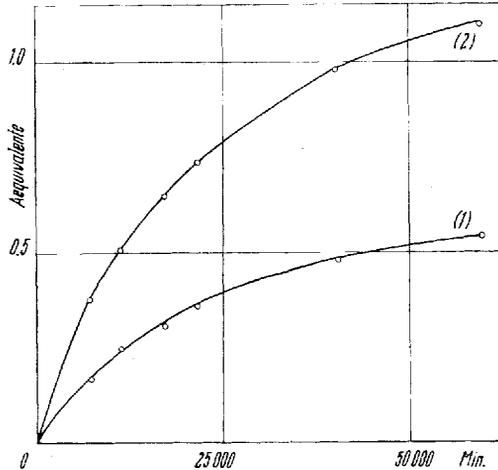


Eine Entscheidung, welcher von beiden eingeschlagen wird, ist durch eine einfache acidimetrische oder jodometrische Titration nicht möglich. Titriert man aber zunächst die Sulfhydrylgruppen jodometrisch, wobei also eine der folgenden beiden Reaktionen eintritt:



und titriert dieselbe Lösung anschließend acidimetrisch gegen Phenolphthalein, so werden im ersten Falle auf 1 Mol. hydrolysierten Esters zwei Äquivalente

Lauge verbraucht (1 Mol. Carbonsäure und 1 Mol. Jodwasserstoff), im zweiten Falle nur 1 Äquivalent Lauge (1 Mol. Jodwasserstoff). In der Abbild. 2 finden sich die bei der jodometrischen und anschließenden acidimetrischen Titration

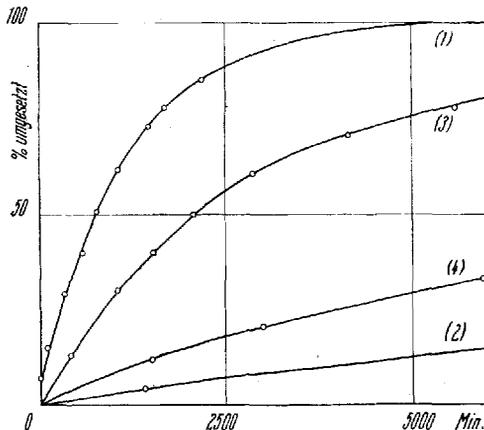


Abbild. 2. Säurekatalysierte Hydrolyse von Thioessigsäure-S-äthylester in Wasser-Dioxan-Mischung (30 Vol.-% Wasser); $t = 25^\circ$. (1) Jodometrisch titrierte Werte; (2) acidimetrisch titrierte Werte.

ermittelten Werte. Sie zeigen einwandfrei, daß bei der Hydrolyse im sauren Medium allein Spaltung zwischen dem Acylrest und dem Schwefelatom eintritt, da die acidimetrisch ermittelten Werte stets doppelt so groß sind als die jodometrisch gemessenen. Dieses Verfahren würde ohne weiteres und auch mengenmäßig erkennen lassen, wenn nur geringe Anteile des Esters auf dem anderen Wege gespalten würden. In derselben Weise ließ sich auch bei den übrigen untersuchten Thiolsäureestern zeigen, daß die Hydrolyse diesen Weg nimmt. In gesonderten Versuchen wurde schließlich festgestellt, daß auch bei den höchsten der angewandten Säurekonzentrationen die Spaltung im Sinne dieser Hydrolyse und nicht etwa einer Umesterung erfolgt. Dieser Nachweis gelang einwandfrei durch präparative Isolierung des gebildeten Äthylmercaptans in Form seiner Quecksilberverbindung.

In unserem Zusammenhang interessierte zunächst der Vergleich mit den Hydrolysegeschwindigkeiten der analogen Carbonsäureester. Unter vergleichbaren Bedingungen wird, wie die Abbild. 3 zeigt, Essigsäure-äthylester, dessen Hydrolyse durch acidimetrische Titration verfolgt wurde, wesentlich schneller (50 : 1) hydrolysiert, als die Schwefelverbindung. Nicht so groß (5 : 1) ist, wie gleichfalls die Abbild. 3 zeigt, der Unterschied bei Essigsäure-phenylester und Thioessigsäure-S-phenylester. Bei dem Phenylester gelang es nicht, die Reaktion durch acidimetrische Titration zu verfolgen, da das freiwerdende Phenol mittitriert wird und man infolgedessen keinen scharfen Umschlagpunkt bekommt. Wie in gesonderten Versuchen festgestellt wurde, kann man Essigsäure bzw. Benzoesäure neben Phenol aber glatt auf jodometrischem

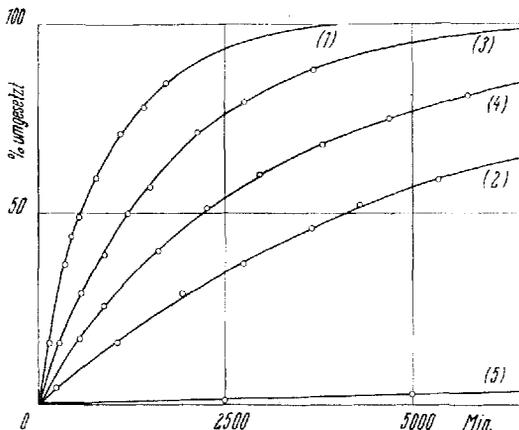
Wege bestimmen, da nur die Carbonsäure aus einem Jodid-Jodat-Gemisch Jod frei macht und Phenol ohne Einfluß ist. Bei Thioessigsäure- und Thiobenzoesäure-*S*-phenylester konnte die Hydrolyse jodometrisch, aber



Abbild. 3. Säurekatalysierte Hydrolysen von Carbonsäureestern und Thioesteren in Wasser-Dioxan-Gemisch (30 Vol.-% Wasser); $t = 25^\circ$. (1) Essigsäureäthylester, (2) Thioessigsäure-*S*-äthylester, (3) Essigsäure-phenylester, (4) Thioessigsäure-*S*-phenylester.

auch acidimetrisch verfolgt werden, da das gebildete Thiophenol gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titriert werden kann.

Da die analogen Derivate der Benzoesäure wesentlich langsamer verseift werden als die der Essigsäure, mußte in diesen Fällen bei höherer Temperatur



Abbild. 4. Säurekatalysierte Hydrolysen von Benzoesäure- und Thiobenzoesäureestern in Wasser-Dioxan-Gemisch (30 Vol.-% Wasser); $t = 100^\circ$. (1) Benzoesäureäthylester, (2) Thiobenzoesäure-*S*-äthylester, (3) Benzoesäure-phenylester, (4) Thiobenzoesäure-*S*-phenylester, (5) Abfall des Titors der katalysierenden Säure in %.

(100°) gearbeitet werden. Als Nachteil erwies sich aber, daß unter diesen Bedingungen eine Reaktion zwischen Dioxan und der katalysierenden Säure eintritt, deren Ausmaß durch den Verbrauch an 0.1 *n* HCl festgestellt wurde und

in der Abbild. 4 wiedergegeben ist. Bei Hydrolysen, die auch noch bei 100° langsam verlaufen, wurde diese Nebenreaktion durch eine entsprechende Korrektur eliminiert. Dies ist bei den in der Abbild. 4 wiedergegebenen Kurven der Fall, die zeigen, daß auch bei den Derivaten der Benzoesäure die Sauerstoffverbindungen schneller hydrolysiert werden als die Schwefelanaloga. Dieser Unterschied ist besonders deutlich bei den Äthylestern (10 : 1), während er bei den Phenylestern nur etwa 2 : 1 ist.

In der Tafel I sind schließlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von allen gemessenen, säurekatalysierten Hydrolysen wiedergegeben. Es interessiert noch besonders, daß, wie am Beispiel des Essigsäure-äthylesters und Thioessigsäure-S-äthylesters gezeigt ist, die Reaktionsgeschwindigkeit in nur sehr geringem Maße von der Zusammensetzung des Wasser-Dioxan-Gemisches abhängig ist, die zwischen 10 und 90 Vol.-% Wasser variiert wurde⁵⁾. Im Hinblick auf die Kinetik der Reaktion sind schließlich zur Berechnung von Aktivierungswärme usw. die für verschiedene Temperaturen bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Interesse.

Tafel I. Säurekatalysierte Hydrolyse verschiedener Ester (Anfangskonzentration 0.05 m/l) in Wasser-Dioxan-Gemischen.

Ester	Säure	n	Wasser		Temp.	k _I
			m/l	Vol.-% ₀		
CH ₃ ·CO·OC ₂ H ₅	HCl	0.05	16.7	30	40°	0.00035
		0.10	16.7	30	40°	0.00069
		0.10	38.9	70	25°	0.00053
		0.25	5.6	10	45°	0.0036
		0.25	16.7	30	25°	0.00086
		0.25	16.7	30	35°	0.0020
		0.25	16.7	30	40°	0.0031
		0.25	16.7	30	45°	0.0047
		0.25	38.9	70	45°	0.0073
		0.25	50.0	90	45°	0.0077
CH ₃ ·CO·SC ₂ H ₅	HCl	0.05	16.7	30	40°	0.000026
		0.10	16.7	30	40°	0.000045
		0.25	5.6	10	100°	0.016
		0.25	16.7	30	25°	0.000014
		0.25	16.7	30	35°	0.000047
		0.25	16.7	30	40°	0.00011
		0.25	16.7	30	45°	0.00013
		0.25	27.0	50	100°	0.019
		0.25	44.4	80	100°	0.029
		0.40	16.7	30	40°	0.00015
		0.50	16.7	30	40°	0.00018
		0.65	16.7	30	40°	0.00029
		0.80	16.7	30	40°	0.00039
		1.00	16.7	30	40°	0.00059
		1.00	38.9	70	25°	0.00032
		1.20	16.7	30	40°	0.00080
		1.40	16.7	30	40°	0.0012
		2.00	38.9	70	25°	0.00079
3.00	38.9	70	25°	0.0022		
4.00	38.9	70	25°	0.0036		

⁵⁾ Vergl. dagegen die Hydrolyse organ. Halogenverbindungen mit Wasser-Dioxan-Gemischen, Fußn.⁴⁾.

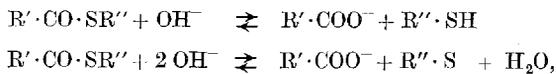
Fortsetzung von Tafel I.

Ester	Säure	n	Wasser		Temp.	k _f
			m/l	Vol.-%		
CH ₃ ·CO·SC ₂ H ₅	HCl	5.00	38.9	70	25°	0.0078
		6.00	38.9	70	25°	0.014
		7.00	38.9	70	25°	0.020
	H ₂ SO ₄	1.00	38.9	70	25°	0.00015
		3.00	38.9	70	25°	0.00060
		5.00	38.9	70	25°	0.0014
		7.00	38.9	70	25°	0.0030
		9.00	38.9	70	25°	0.0052
		11.00	38.9	70	25°	0.010
		13.00	38.9	70	25°	0.018
	HClO ₄	1.00	38.9	70	25°	0.00032
		3.00	38.9	70	25°	0.0012
		5.00	38.9	70	25°	0.0038
		7.00	38.9	70	25°	0.0093
CCl ₃ CO ₂ H	6.30	38.9	70	25°	0.000083	
CH ₃ ·CO·OC ₂ H ₅	HCl	0.25	16.7	30	25°	0.00031
		0.25	16.7	30	35°	0.0013
		0.25	16.7	30	45°	0.0036
CH ₃ ·CO·SC ₆ H ₅	HCl	0.25	16.7	30	25°	0.000062
		0.25	16.7	30	35°	0.00016
		0.25	16.7	30	45°	0.00045
C ₆ H ₅ ·CO·OC ₂ H ₅	HCl	0.25	16.7	30	100°	0.0013
C ₆ H ₅ ·CO·SC ₂ H ₅	HCl	0.25	16.7	30	100°	0.00017
C ₆ H ₅ ·CO·OC ₆ H ₅	HCl	0.25	16.7	30	100°	0.00057
C ₆ H ₅ ·CO·SC ₆ H ₅	HCl	0.25	16.7	30	100°	0.00032

Wir haben ferner die durch Hydroxyl-Ionen katalysierte Hydrolyse der Thioisäureester untersucht und sie wieder mit der der entsprechenden Carbonsäureester verglichen. Diese Reaktionen verlaufen in demselben Sinne, nur unvergleichlich schneller als die säurekatalysierten, so daß vor der Bestimmung in allen Fällen durch Zugabe der dem ursprünglich vorhandenen Alkali äquivalenten Säuremenge abgestoppt wurde. Ohne Schwierigkeit gelang sodann die acidimetrische Titration der gebildeten Carbonsäure gegen Phenolphthalein im Falle des Essigsäure- und Benzoesäure-äthylesters. Bei den entsprechenden Phenylestern, bei denen aus den schon erwähnten Gründen die Gegenwart des bei der Hydrolyse entstandenen Phenols eine acidimetrische Titration der Carbonsäure unmöglich macht, gelang die Bestimmung der Carbonsäure wieder glatt nach dem Jodid-Jodat-Verfahren. Bei Thioessigsäure-*S*-äthylester und Thiobenzoesäure-*S*-äthylester ergaben sich Fehlermöglichkeiten dadurch, daß das bei der Spaltung entstandene Äthylmercaptan nach dem Abstoppen der Reaktion durch Säurezusatz flüchtig ist. Da andererseits auch eine direkte acidimetrische Titration der Carbonsäure wegen der sauren Eigenschaften des Mercaptans nicht möglich ist, wurde ohne auf die Flüchtigkeit des Mercaptans Rücksicht zu nehmen, zunächst mit Jodlösung titriert. Hierbei wird das entstandene Mercaptan zum Disulfid oxydiert und die äquivalente Menge Jodwasserstoff gebildet. Wird dieselbe Lösung nun

anschließend acidimetrisch gegen Phenolphthalein titriert, so erhält man aus der Differenz von acidimetrischer und jodometrischer Titration die Menge der bei der Hydrolyse gebildeten Carbonsäure. Bei den Derivaten des Thiophenols war vor allem darauf zu achten, daß die Reaktionslösungen luftfrei waren, da sonst im alkalischen Medium leicht Oxydation zum Disulfid eintritt. Die Reaktion konnte jodometrisch oder acidimetrisch verfolgt werden, da Thiophenol gegen Phenolphthalein als einbasische Säure zu titrieren ist. Besondere Schwierigkeiten machte schließlich die Messung der alkalischen Hydrolyse von Thioessigsäure-*S*-phenylester, die genau wie die des Sauerstoffanalogons mit sehr großer Geschwindigkeit innerhalb von Sekunden abläuft. Im Versuchsteil ist die Durchführung dieser Versuche ausführlich beschrieben.

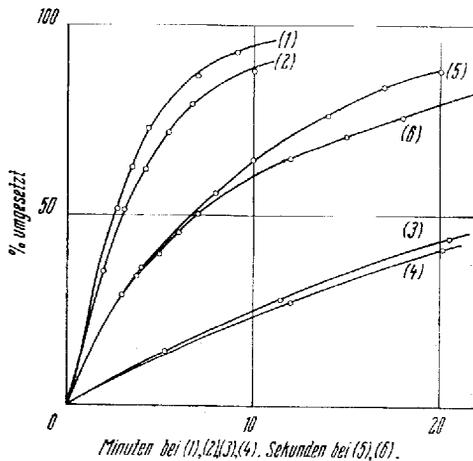
Wenn man die Hydrolysen der Thiolsäureester mit einer äquivalenten Menge Hydroxyl-Ion durchführt, so gelingt es nicht, nach der üblichen Formel Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten II. Ordnung zu berechnen. Es laufen nämlich nebeneinander zwei Reaktionen ab:



die durch das Gleichgewicht



miteinander gekoppelt sind. Aus diesem Grunde wurden die Umsetzungen mit 2 oder 5 Äquivalenten Lauge durchgeführt, wobei man ohne weiteres Konstanten II. Ordnung erhält. Die Abbild. 5 zeigt, daß in allen Fällen unter



Abbild. 5. Hydrolyse mit 5 Äquiv. NaOH in Wasser-Dioxan-Gemisch (50 Vol.-% Wasser); $t = 25^\circ$. (1) Essigsäure-äthylester, (2) Thioessigsäure-*S*-äthylester, (3) Benzoesäure-äthylester, (4) Thiobenzoesäure-*S*-äthylester (Zeit in Min.); (5) Essigsäurephenylester, (6) Thioessigsäure-*S*-phenylester (Zeit in Sek.).

vergleichbaren Bedingungen keine wesentlichen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen zu beobachten sind.

Die theoretische Deutung der diskutierten Versuchsergebnisse macht noch Schwierigkeiten. Sie müßte eine ausreichende Erklärung für die Tatsachen geben, daß bei der säurekatalysierten Hydrolyse die Sauerstoffverbindungen erheblich schneller gespalten werden als die Schwefelverbindungen, während im alkalischen Medium beide Typen mit etwa gleicher Geschwindigkeit reagieren. Bemerkenswert und zu deuten ist ferner die sehr geringe Abhängigkeit der sauren und auch basischen Hydrolyse von der Zusammensetzung des Wasser-Dioxan-Gemisches, die ein Hinweis darauf sein könnte, daß die die Geschwindigkeit bestimmende Reaktion keine Krypto-Ionen-Reaktion ist. Es ist zu hoffen, daß alle diese Fragen mit einiger Sicherheit beantwortet werden können, wenn, wie beabsichtigt, auch die Hydrolyse der Thion- und Dithiosäureester untersucht worden ist.

Beschreibung der Versuche⁶⁾.

Präparate.

Die meisten der verwendeten Ester wurden nach den Angaben des Schrifttums dargestellt und durch mehrmalige Destillation über Widmer- oder Golodetz-Kolonnen gereinigt. Neue Vorschriften wurden für die folgenden Ester ausgearbeitet:

Essigsäure-phenylester: In einem 750 cm-Schliffkolben wurden 94 g Phenol in 306 g über Calciumcarbonat dest. Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure vermischt, wobei unter Erwärmung sofort Reaktion eintrat. Bei Atmosphärendruck wurden die bis 150° übergelassenen Anteile abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Das Destillat wurde mit wenig natriumhydrogencarbonathaltigem Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und erneut fraktioniert. Sdp.₁₃ 81°; Ausb. 109 g (81% d.Th.).

Thioessigsäure-S-phenylester: In einem 250 cm-Schliffkolben wurden 36 g Thiophenol mit 102 g über Calciumchlorid dest. Essigsäureanhydrid wie vorstehend beschrieben umgesetzt und die bei gewöhnl. Druck oberhalb 140° siedenden Anteile in entsprechender Weise aufgearbeitet. Sdp.₁₃ 110°; Ausb. 43 g (84% d.Th.).

Thiobenzoessäure-S-äthylester: In einem 500 cm-Dreihalskolben wurden 70 g frisch dest. Benzoylchlorid in 125 cm über Kaliumhydroxyd getrocknetem Pyridin gelöst. Unter ständigem Rühren und Köhlen mit Leitungswasser wurden 31 g frisch dest. Äthylmercaptan so langsam zugetropft, daß Zimmertemperatur nicht überschritten wurde. Das Ganze blieb über Nacht stehen, wurde anschließend eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit 250 cm Wasser versetzt. Das abgetrennte Öl wurde zunächst mit Wasser, dann mit natriumhydrogencarbonathaltigem Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Sdp.₁₂ 117°; Ausb. 70 g (83% d.Th.).

Thiobenzoessäure-S-phenylester: In einem 500 cm-Dreihalskolben wurden 22 g Thiophenol mit 150 cm über Kaliumhydroxyd getrocknetem und frisch dest. Pyridin versetzt, und unter Feuchtigkeitsausschluß 28 g frisch dest. Benzoylchlorid unter Röhren zugetropft. Unter Erwärmen schieden sich farblose Krystalle ab. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde auf +2° bis +3° abgekühlt und langsam mit 250 cm Wasser versetzt, wobei die Temperatur nicht über +3° anstieg. Der sich zunächst ölig abscheidende Ester krystallisierte bald durch, wurde abgesaugt, mit eiskaltem Wasser bis zum Verschwinden des Pyridingeruches gewaschen, getrocknet und aus einem Gemisch von Isopropanol und Wasser umkrystallisiert. Schmp. 56°; Ausb. 39 g (93% d.Th.).

Dioxan wurde nach den Angaben von E. Eigenberger⁷⁾ und R. Leimu⁸⁾ gereinigt.

⁶⁾ Einzelheiten sind in der Dissertation von H. Schran, Marburg 1948, wiedergegeben.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 78 [1931].

⁸⁾ B. **70**, 1040 [1937].

Kinetische Messungen.

Die Messungen bei 15°, 25°, 35° und 45° wurden meist in Maßkolben aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Stopfen durchgeführt, die sich im Thermostaten ($\pm 0.05^\circ$) befanden. Messungen bei 100° erfolgten in zugeschmolzenen Ampullen aus Jenaer Piolaxglas, die in ein siedendes Wasserbad eingelegt wurden. Bei den säurekatalysierten Reaktionen muß für die bei 100° verlaufenden Hydrolysen eine Korrektur angebracht werden, deren Größe aus der Abbild. 4 ersichtlich ist.

Die Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit erfolgte auf verschiedenem Wege je nach dem zur Untersuchung gelangenden Ester. Bei der säurekatalysierten Hydrolyse von Essigsäure-äthylester, Benzoesäure-äthylester und Thioessigsäure-S-phenylester wurde die entstandene Carbonsäure acidimetrisch gegen Phenolphthalein titriert. Als Beispiel gibt die Tafel 2 die bei der letztgenannten Verbindung gefundenen Daten. Zur Messung wurden aus einer Bürette 24–25 ccm 0.1 *n* NaOH vorgelegt, 10 ccm Ansatz aus dem Maßkolben hineinpipettiert und aus derselben Bürette gegen Phenolphthalein weitertitriert.

Tafel 2. Thioessigsäure-S-phenylester.
0.7611 g Sbst., 25 ccm *n* HCl, 5 ccm Wasser in
Dioxan zu 100 ccm gelöst = ber. auf die Sbst. 0.05 *m*,
auf HCl 0.25 *n*, auf Wasser 16.7 *m* (= 30 Vol.-%);
 $t = 35^\circ$.

Min.	ccm 0.1 <i>n</i> NaOH	k_I
765	26.20	—
1545	27.25	0.000162
2355	28.22	0.000164
3285	29.18	0.000164
4155	30.00	0.000167
5400	30.90	0.000165
6885	31.72	0.000161
8115	32.38	0.000165
23040	34.79	—

k_I im Mittel 0.00016

Acidimetrisch wurde auch die alkalische Hydrolyse der beiden erstgenannten Verbindungen verfolgt. Ein Beispiel ist in der Tafel 3 wiedergegeben. Zur Titration wurden jeweils 25 ccm entnommen, unter ständigem Umschwenken in 25 ccm 0.1 *n* HCl einpipettiert und mit 0.1 *n* Ba(OH)₂ gegen Phenolphthalein titriert.

Tafel 3. Benzoesäure-äthylester.
0.7509 g Sbst., 25 ccm *n* NaOH, 100 ccm Wasser
in Dioxan zu 250 ccm gelöst = ber. auf die Sbst.
0.02 *m*, auf NaOH 0.1 *n*, auf Wasser 27.8 *m* (= 50
Vol.-%); $t = 25^\circ$.

Min.	ccm 0.1 <i>n</i> Ba(OH) ₂	k_{II}
5.3	0.62	0.25
11.5	1.41	0.30
20.5	2.18	0.29
26.0	2.49	0.28
37.0	3.15	0.29
46.5	3.58	0.30
60.0	4.00	0.30
101.0	4.66	0.30
2880.0	5.04	—

k_{II} im Mittel 0.29

Jodometrisch erfolgte die Bestimmung bei der sauren Verseifung der vier Thiolsäureester. Wegen der Flüchtigkeit des entstehenden Äthylmercaptans wurde bei Thio-

essigsäure- und Thiobenzoessäure-*S*-äthylester in Ampullen gearbeitet. Je 10 cem der Ansätze wurden darin eingeschmolzen in den Thermostaten gebracht. Nach Ablauf der angegebenen Zeiten wurde in einer starkwandigen Flasche unter 10 cem 0.1 *n* J zertrümmert und der Jodüberschuß mit 0.1 *n* Na₂S₂O₃ zurücktitriert⁹⁾. Ein Beispiel gibt die Tafel 4, ein weiteres die Tafel 5, bei deren Bestimmungen außerdem anschließend acidimetrisch titriert wurde, um zu zeigen, daß bei der Spaltung neben Carbonsäure die Sulphydrylverbindung entsteht. Auch die Hydrolyse im alkal. Medium wurde bei den Thiolsäureestern jodometrisch verfolgt. Da diese Umsetzungen schon bei 25° verhältnismäßig schnell

Tafel 4. Thioessigsäure-*S*-äthylester.
0.5209 g Sbst., 65 cem 20 *n* H₂SO₄, 5 cem Wasser in Dioxan zu 100 cem gelöst = ber. auf die Sbst. 0.05 *m*, auf Schwefelsäure 13 *n*, auf Wasser 38.9 *m* (= 70 Vol.-%); *t* = 25°.

Min.	cem 0.1 <i>n</i> J	k _I
5	0.51	—
15	1.28	0.0188
25	1.87	0.0181
35	2.31	0.0171
45	2.76	0.0174
55	3.14	0.0176
65	3.49	0.0182
100	4.10	—

k_I im Mittel 0.018

ablaufen, war es nicht möglich, in zugeschmolzenen Ampullen zu arbeiten. Infolgedessen wurde im Maßkolben angesetzt, nach den angegebenen Zeiten jeweils 25 cem herauspipettiert und nach dem Abstoppen der Reaktion durch die äquiv. Menge 0.1 *n* HCl ohne Rücksicht

Tafel 5. Thioessigsäure-*S*-phenylester.
0.7611 g Sbst., 25 cem *n* HCl, 5 cem Wasser in Dioxan zu 100 cem gelöst = ber. auf die Sbst. 0.05 *m*, auf HCl 0.25 *m*, auf Wasser 16.7 *m* (= 30 Vol.-%); *t* = 25°.

Min.	cem 0.1 <i>n</i> J	cem 0.1 <i>n</i> NaOH	k _I
1515	0.60	26.29	—
3030	1.01	27.11	0.0000646
5940	1.67	28.40	0.0000630
8550	2.21	29.54	0.0000648
11520	2.68	30.40	0.0000640
15480	3.18	31.45	0.0000632
25080	3.94	33.11	0.0000604
37140	4.39	33.66	—

k_I im Mittel 0.000062

auf die Flüchtigkeit des Mercaptans zunächst mit Jodlösung titriert, wobei für das zum Disulfid oxydierte Mercaptan eine äquiv. Menge Jodwasserstoff entsteht. Anschließend wurde mit 0.1 *n* Ba(OH)₂ gegen Phenolphthalein titriert. Die Differenz zwischen acidimetrisch und jodometrisch

⁹⁾ Auch bei den Versuchen mit extrem hohen Säurekonzentrationen läßt sich die jodometrische Bestimmung einwandfrei durchführen, wie Kontrollversuche zeigten. Bei sehr schnell verlaufenden Reaktionen ist es jedoch zweckmäßig, in diesen Fällen zum Stoppen der Reaktion neben Jodlösung eine der angewandten Säure etwa äquiv. Menge *n* NaOH sowie einige Eisstücke vorzulegen.

metrisch und jodometrisch ermitteltem Wert ist dann ein Maß für die freigewordene Carbonsäure. Ein Beispiel hierfür gibt die Tafel 6.

Tafel 6. Thiobenzoesäure-*S*-äthylester.
 0.8312 g Sbst., 25 ccm *n* NaOH, 100 ccm Wasser in Dioxan zu 250 ccm
 gelöst = ber. auf die Sbst. 0.02 *m*, auf NaOH 0.1 *n*, auf Wasser 27.8 *m*
 (= 50 Vol.-%₀); *t* = 25°.

Min.	ccm 0.1 <i>n</i> J	ccm 0.1 <i>n</i> Ba(OH) ₂	k _{II}
12.0	0.84	2.22	0.28
21.0	1.07	3.11	0.25
32.0	1.71	4.42	0.26
47.4	2.25	5.62	0.26
62.8	2.69	6.51	0.25
87.0	3.19	7.42	0.24
8340.0	0.28	5.31	—

k_{II} im Mittel 0.26

Gewisse Vorsichtsmaßnahmen verlangte schließlich die Messung der Hydrolyse der Thiophenol-Derivate, da dieses in alkalischer Lösung besonders leicht zum Disulfid oxydiert wird; es wurden daher sämtliche Lösungen mit Stickstoff gesättigt. Thioessigsäure-*S*-phenylester wird so schnell hydrolysiert, daß die Messung besondere Kunstgriffe erfordert. In eine starkwandige Schliff-Flasche wurden 10 ccm 0.1 *n* NaOH, 2.5 ccm Wasser und 7.5 ccm Dioxan einpipettiert und eine dünnwandige Glasampulle mit 5 ccm einer 0.1 *n* Ester-Dioxan-Lösung eingelegt. Nach Temperatúrausgleich im Thermostaten wurde die den Ester enthaltende Ampulle durch kräftiges Schütteln der Flasche zertrümmert und eine temperierte Ampulle mit 10 ccm 0.1 *n* HCl eingelegt. Nach Ablauf der gewünschten Zeit wurde durch erneutes kräftiges Schütteln die Säure enthaltende Ampulle zer-
 schlagen, damit die Reaktion gestoppt und anschließend das gebildete Thiophenol jodo-
 metrisch titriert. Die hierbei gefundenen Werte sind in der Tafel 7 wiedergegeben¹⁰⁾.

Tafel 7. Thioessigsäure-*S*-phenylester.
 0.7611 g Sbst., 25 ccm *n* NaOH, 100 ccm Wasser in
 Dioxan zu 250 ccm gelöst = ber. auf die Sbst. 0.02 *m*,
 auf NaOH 0.1 *n*, auf Wasser 27.8 *m* (= 50 Vol.-%₀);
t = 25°.

Sek.	ccm 0.1 <i>n</i> J	k _{II}
5	2.00	64.4
7	2.53	64.5
12	3.25	57.3
15	3.56	54.6
18	3.80	52.8
22	4.10	52.6
25	4.29	53.1
30	4.51	52.5
60	4.93	—
420	4.94	—

k_{II} im Mittel 56

¹⁰⁾ Bei dieser Versuchsanordnung ist das Verhältnis der Konzentrationen an Ester und Lauge 1 : 5, die Molaritäten sind aber durch die beim Vermischen von Wasser und Dioxan eintretende Volumkontraktion abweichend von denen der bisherigen Versuche. Eine Nachprüfung ergab, daß statt 25.00 ccm Gemisch nur 24.81 ccm vorlagen (= -0.76%). Ferner ist durch die große Geschwindigkeit dieser Verseifungen auch die Versuchstemperatur nicht von der sonst angewandten Genauigkeit. Eine Kontrolle ergab, daß trotz der beschriebenen sorgfältigen Temperierung der Lösungen auf 25° eine Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 25.24° eingetreten war. Da die Messungen lediglich zu vergleichenden Zwecken durchgeführt wurden, sind diese bei allen Versuchen gleich geringfügigen Abweichungen nicht berücksichtigt worden.

Nach der Jodid-Jodat-Methode wurde schließlich die Hydrolyse von Essigsäure- und Benzoesäure-phenylester verfolgt. Man gibt zu der Verseifungslösung, deren Carbonsäuregehalt man bestimmen will, nach Neutralisation der katalysierenden Lauge bzw. Mineralsäure durch Zusatz der äquiv. Menge 0.1 n Säure bzw. -Lauge Kaliumjodid-Kaliumjodat-Lösung, sodann einen Überschuß von Thiosulfat und titriert nach einigen Minuten mit 0.1 n J zurück; die Tafel 8 gibt ein Beispiel dafür. Bei der alkal. Hydrolyse des Essigsäure-phenylesters wurde wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit im übrigen ganz so verfahren, wie es beim Thioessigsäure-S-phenylester geschildert ist.

Tafel 8. Benzoesäure-phenylester.

0.9911 g Subst., 25 ccm 0.1 n HCl, 5 ccm Wasser in Dioxan zu 100 ccm gelöst = ber. auf die Subst. 0.05 m, auf HCl 0.25 n, auf Wasser 16.7 m (= 30 Vol.-%); t = 100°.

Min.	ccm 0.1 n Na ₂ S ₂ O ₃	ccm 0.1 n Na ₂ S ₂ O ₃ (korr.)	k _I
302	0.78	0.78	—
604	1.46	1.46	0.000582
910	1.87	1.97	0.000545
1208	2.34	2.49	0.000573
1485	2.64	2.84	0.000566
2130	3.30	3.55	0.000584
2745	3.62	3.97	0.000577
6012	3.31	5.11	—
k _I im Mittel 0.00057			

Die verwendeten Säuren waren auf den Faktor 1 eingestellt, die verwendete carbonatfreie Natronlauge desgleichen. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte nach den Formeln:

$$K_I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad K_{II} = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a};$$

Zeiteinheit ist die Minute.

Aus der großen Zahl der Versuchsergebnisse⁶⁾ wurden nur einige Beispiele angeführt, um neben der Anlage der Versuche zu zeigen, daß die Werte von befriedigender Konstanz sind.

82. Alfred Dornow und Wilhelm Schacht: Über Reaktionsprodukte des Äthylenimins mit Carbonylverbindungen.

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 24. Juni 1949.)

Es wird die Einwirkung von Äthylenimin auf Carbonylverbindungen beschrieben, die entweder zu Additionsverbindungen der letztgenannten mit 1 Mol. Äthylenimin oder zu Kondensationsverbindungen aus 2 Mol. Äthylenimin und 1 Mol. der Carbonylverbindung führt.

Sekundäre Amine vermögen mit Carbonylverbindungen in verschiedener Weise zu reagieren. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Piperidin¹⁾ bildet sich zunächst *N*-Oxymethyl-piperidin (I), dann Bis-piperidino-methan

¹⁾ L. Henry, Bull. Soc. chim. France [3] 13, 158 [1895]; vergl. Beilsteins Handbuch der org. Chemie, 4. Aufl., 20, 9.