

## 42. Das Normalaciditätspotential der Thiazol-5-carbonsäure

von H. Erlenmeyer, A. Epprecht und Harald von Meyenburg.

(15. II. 37)

H. G. Bethmann<sup>1)</sup> hat seinerzeit die Dissoziationskonstante der im Laboratorium von A. Hantzsch hergestellten 4-Methyl-thiazol-5-carbonsäure gemessen. Er bemerkt gelegentlich der Diskussion seiner Messungen: „Die Konstante der leider nicht vorliegenden  $\beta$ -Carbonsäure wird daher höher als die der zuerst angeführten Säure sein“.

Wir haben nun, wie in einer vorangehenden Mitteilung<sup>2)</sup> ausgeführt wurde, diese bisher unbekannte Thiazol- $\beta$ -carbonsäure, das ist Thiazol-5-carbonsäure, durch direkte Synthese ausgehend von Thioformamid und Chlor-formylessigsäure-äthylester hergestellt. Nach dem gleichen Verfahren gewannen wir auch noch die erwähnte 4-Methyl-thiazol-5-carbonsäure, durch Kondensation von Thioformamid mit Chlor-acetessigsäure-äthylester, eine Reaktion, die mit über 75% Ausbeute die gewünschte Säure ergibt.

Von diesen beiden Thiazolcarbonsäuren und der Nicotinsäure haben wir nunmehr das Normalaciditätspotential<sup>3)</sup> mit Hilfe potentiometrischer Messungen ermittelt<sup>4)</sup>.

### I. Nicotinsäure.

Die Messlösung war wie folgt zusammengesetzt,

$$[\text{HX}] = 84,91 \times 10^{-4} \text{ Mol/L}$$

$$[\text{OH}'] = 45,94 \times 10^{-4} \text{ Mol/L}$$

und zeigte gegenüber der Normalwasserstoff-Elektrode einen korrigierten Potentialmittelwert von  $\varepsilon = -281,6 \text{ mV}$ , woraus sich berechnet:

$$\underline{\varepsilon_{ac} = -279,4 \text{ mV}}$$

was einer Dissoziationskonstanten von  $k = 1,58 \times 10^{-5}$  entspricht<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> H. G. Bethmann, Z. physikal. Ch. **5**, 420 (1890).

<sup>2)</sup> H. Erlenmeyer und Harald v. Meyenburg, Helv. **20**, 204 (1937).

<sup>3)</sup> Siehe dazu G. Schwarzenbach, Z. physikal. Ch. **172**, 234 (1935).

<sup>4)</sup> Wir möchten an dieser Stelle Herrn Aug. Epprecht, Zürich, für das Überlassen des in seiner Werkstätte gebauten Röhrenpotentiometer-Kompensationsgerätes unseren besten Dank aussprechen.

<sup>5)</sup> Dieser Wert stimmt gut mit dem von Ostwald, Z. physikal. Ch. **3**, 386 (1889) angegebenen überein.

II. Thiazol-5-carbonsäure.

$$[\text{HX}] = 77,84 \times 10^{-4} \text{ Mol/L}$$

$$[\text{OH}'] = 49,89 \times 10^{-4} \text{ Mol/L}$$

$$\varepsilon = -177,0 \text{ mV.}$$

$$\underline{\varepsilon_{ac.} = -166,4 \text{ mV}} \quad (k = 1,497 \times 10^{-3})$$

III. 4-Methylthiazol-5-carbonsäure<sup>1)</sup>.

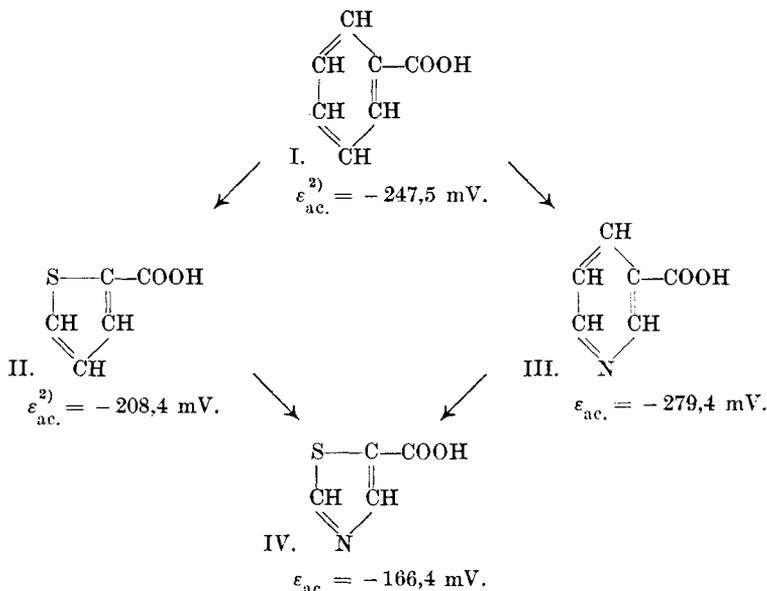
$$[\text{HX}] = 28,305 \times 10^{-4} \text{ Mol/L}$$

$$[\text{OH}'] = 16,565 \times 10^{-4} \text{ Mol/L}$$

$$\varepsilon = -215,0 \text{ mV.}$$

$$\underline{\varepsilon_{ac.} = -207,5 \text{ mV}} \quad (k = 2,72 \times 10^{-4})$$

Alle oben angeführten Messungen wurden bei 20° C ausgeführt. Mit den dabei erhaltenen Werten kann man, wie folgende Zusammenstellung zeigt, einen Einblick gewinnen in die Wirkung, die ein Einführen von Schwefel, bzw. Stickstoff in den Ring auf das Normalaciditätspotential der entsprechenden Monocarbonsäure hat.



Man sieht deutlich, ausgehend von Benzoesäure, dass ein Ersatz der  $-\text{CH}=\text{CH}-$  Gruppe durch  $-\text{S}-$  eine starke Erhöhung des Wertes von  $\varepsilon_{ac.}$  bewirkt, hingegen ein Ersatz von  $=\text{CH}-$  durch  $=\text{N}-$  eine Abschwächung mit sich bringt. Wird aber gleichzeitig  $-\text{CH}=\text{CH}-$  durch  $-\text{S}-$  und  $=\text{CH}-$  durch  $=\text{N}-$  ersetzt, so wird keine Resultante aus

<sup>1)</sup> *Bethmann* gibt auf Grund seiner Leitfähigkeitsmessungen für  $k$  den Wert  $4 \times 10^{-4}$ .

<sup>2)</sup> Die hier benutzten  $\varepsilon_{ac.}$ -Werte wurden aus den  $k$ -Werten der Literatur berechnet, welche letztere sich auf 25° C beziehen.

Verstärkung und Abschwächung im  $\epsilon_{ac}$ -Wert für die Thiazol-5-carbonsäure erzielt, sondern beide Substitutionen bewirken eine erhebliche Verstärkung.

Wenn  $\Delta\epsilon_{ac}$  den Zuwachs im  $\epsilon_{ac}$ -Wert bedeutet, so gilt:

Übergang	Substitution durch	$\Delta\epsilon_{ac}$
I $\longrightarrow$ II	S	+ 39,1 mV.
I $\longrightarrow$ III	N	- 31,9 mV.
III $\longrightarrow$ IV	S	+ 113,0 mV.
II $\longrightarrow$ IV	N	+ 42,0 mV.

Die Einführung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in o-Stellung zur  $-\text{COOH}$ -Gruppe wirkt sich in der Thiazolreihe anders aus als in der Benzolreihe. Für die Thiazolreihe entspricht der Einführung ein  $\Delta\epsilon_{ac}$  von  $-43,1$  mV., womit die Vermutung von *H. G. Bethmann* bestätigt wird. Aus den bekannten Werten der Benzolreihe<sup>1)</sup> ergibt sich hingegen ein  $\Delta\epsilon_{ac}$  von  $+16,4$  mV.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

### 43. Polyterpene und Polyterpenoide CXI<sup>2)</sup>.

#### Über die Bruttoformel der Glycyrrhetinsäure

von L. Ruzicka, M. Furter und H. Leuenberger.

(15. II. 37.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>3)</sup> haben wir für die Glycyrrhetinsäure die Bruttoformel  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$  als die wahrscheinlichste abgeleitet und hervorgehoben, dass das vorliegende analytische Material noch nicht erlaubt, die um 2 H-Atome ärmere Formel mit Sicherheit auszuschliessen. Inzwischen ist eine ausführliche Publikation über Glycyrrhetinsäure von *W. Voss*, *P. Klein* und *H. Sauer*<sup>4)</sup> erschienen, die in einem Vortrag<sup>5)</sup> schon kurz vor uns die Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$  vorgeschlagen hatten. Ferner erscheinen in diesem

<sup>1)</sup> Die hier benutzten  $\epsilon_{ac}$ -Werte wurden aus den  $k$ -Werten der Literatur berechnet, welche letztere sich auf  $25^\circ\text{C}$  beziehen.

<sup>2)</sup> CX. Mitt. Helv. 20, 299 (1937).

<sup>3)</sup> Ruzicka und Leuenberger, Helv. 19, 1402 (1937).

<sup>4)</sup> B. 70, 122 (1937).

<sup>5)</sup> Z. angew. Ch. 49, 556 (1936).