

Das so gewonnene Bild wäre noch zu vervollständigen durch ein Studium der Stereochemie des Kohlenstoffgerüsts, worüber wir in einer späteren Abhandlung berichten werden.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

231. Angenäherte, spektrographische Bestimmung der Hydratationsgleichgewichtskonstanten wässriger Formaldehydlösungen

von R. Bieber und G. Trümpler.

(6. IX. 47.)

In den für polarographische Zwecke geeigneten, wässrigen Formaldehydlösungen mit einer kleineren Konzentration als 1-m. liegt nach Angaben von *Auerbach* und *Barschall*¹⁾ (kryoskopische Messungen), *Schou*²⁾ (ultraviolettspektrographische Messungen), *Hibben*³⁾ (*Raman*-Spektren wässriger Formaldehydlösungen) u. a. praktisch aller Formaldehyd in hydratisierter Form als Methylenglykol $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ vor.

Während für andere aliphatische Aldehyde, die mit Wasser ebenfalls ein Hydratationsgleichgewicht bilden, nähere Angaben über dieses Gleichgewicht in der Literatur zu finden sind — *Herold* und *Wolf*⁴⁾ fanden z. B. auf spektrographischem Weg für den Acetaldehyd in 0,1618-m. wässriger Lösung 66-proz. Hydratation bei gewöhnlicher Temperatur — sind für den Formaldehyd ausser einer groben Abschätzung keine Angaben zu finden. Während *Schou*²⁾ in nichtwässrigen, nichtpolaren Lösungsmitteln wie Hexan für monomeres CH_2O die charakteristische $\text{C}=\text{O}$ -Absorptionsbande bei 2940 Å beobachten konnte, fand er in wässrigen Formaldehydlösungen bis zu einer Konzentration von 12-m. und einer durchstrahlten Schicht von 6 cm Länge keine selektive Absorption. Daraus schloss er auf ein Verhältnis von $(\text{CH}_2\text{O}):(\text{CH}_2(\text{OH})_2)$ von maximal 1:1200.

Beim Versuch der Aufklärung der polarographischen Anomalien des Formaldehyds in wässriger Lösung, die von den Verfassern in dieser Zeitschrift bereits beschrieben wurde⁵⁾, war es wünschenswert,

¹⁾ *F. Auerbach* und *H. Barschall*, Arb. kais. Gesundheitsamt, **22**, 594 (1905).

²⁾ *S. A. Schou*, C. r. **184**, 1453, 1684 (1927); J. chim. phys. **26**, 72 (1929).

³⁾ *J. H. Hibben*, Am. Soc. **53**, 2418 (1931).

⁴⁾ *Herold* und *Wolf*, Z. physikal. Ch. [B] **12**, 192 (1931); **5**, 124 (1929); **18**, 266 (1932).

⁵⁾ *R. Bieber* und *G. Trümpler*, Helv. **30**, 706, 971 (1947).

über das Hydratationsgleichgewicht des Formaldehyds nähere Werte zu besitzen. Zu diesem Zweck wurde von der Möglichkeit der idealen Gleichgewichtsbestimmung durch Absorptionsmessungen im Ultravioletten Gebrauch gemacht. Im Gegensatz zur Polarographie ist bei der U. V.-Spektrographie in Lösungen kein Materialverbrauch vorhanden, der ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht stören könnte.

Unter Verwendung des *Beer-Lambert'schen* Gesetzes

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

kann bei Kenntnis des molaren Extinktionskoeffizienten ε die Absorptionsspektrographie bekanntlich zu Konzentrationsmessungen verwendet werden.

Es bedeuten in (1) I_0 die eingestrahlte, I die aus der Lösung austretende Lichtintensität, c die Konzentration der absorbierenden Substanz in Mol/L und d die Länge der durchstrahlten Schicht in cm.

Die von *Schou*¹⁾ verwendete 12-m. Lösung enthält vor allem Formaldehydpolymere. In den polarographisch verwendeten, höchstens 1-m. Lösungen sind aber praktisch keine polymeren Formen neben der monomeren Form vorhanden²⁾. In so verdünnten Lösungen ist das Gleichgewicht



sehr stark zugunsten der rechten Seite der Gleichung (2) eingestellt. Die zur Verwendung der Gleichung (1) messbare, selektive Absorption der C=O-Gruppe entsteht aber nur durch unhydratisiertes CH_2O . Um unter diesen Umständen messen zu können, ist einerseits eine möglichst lange Lösungsschicht zu wählen, andererseits durch Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht nach (2) nach links zu verschieben. Für das Gleichgewicht gilt:

$$K' = \frac{(\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{CH}_2(\text{OH})_2)} \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung der analytischen Gesamtkonzentration $(\text{CH}_2\text{O})_a$ und der praktischen Konstanz von (H_2O) in so verdünnten Lösungen kann man vereinfacht schreiben:

$$K'' = \frac{(\text{CH}_2\text{O})}{(\text{CH}_2\text{O})_a - (\text{CH}_2\text{O})} \quad (4)$$

Für den Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten K'' gilt die Beziehung von *van t'Hoff*, die integriert lautet:

$$\log K'' = - \frac{\text{Q}}{4,573} \cdot \frac{1}{\text{T}} + \text{Konst.} \quad (5)$$

¹⁾ S. A. Schou, C. r. **184**, 1453, 1684 (1927); J. chim. phys. **26**, 72 (1929).

²⁾ F. Auerbach und H. Barschall, l. c.

³⁾ J. F. Walker, Am. Soc., **55**, 2821, 2825 (1933).

Für benachbarte Temperaturen kann Q in erster Annäherung als temperaturunabhängig angesehen werden. Somit ist gemäss Gleichung (5) im $\log K''-1/T$ -Diagramm eine Gerade zu erwarten, aus deren Neigung der Wert für die Hydratisierungs- bzw. Dehydratisierungswärme annähernd richtig zu berechnen ist. Durch Extrapolation kann somit der Wert für $\log K''$ und damit für K'' selbst für jede beliebige Temperatur angenähert erhalten werden.

Die im experimentellen Teil näher beschriebenen Messungen ergaben folgendes:

Die verwendeten, 0,87-m. wässrigen Formaldehydlösungen¹⁾ zeigen bei 20° C in einer Schicht von 70 cm noch keine selektive Absorption. Mit steigender Temperatur tritt aber die erwartete C=O-Absorptionsbande allmählich immer mehr auf. Oberhalb 50° C wird sie bequem ausmessbar. Fig. 1 zeigt die breite Bande als Extinktionskurve für 54° C.

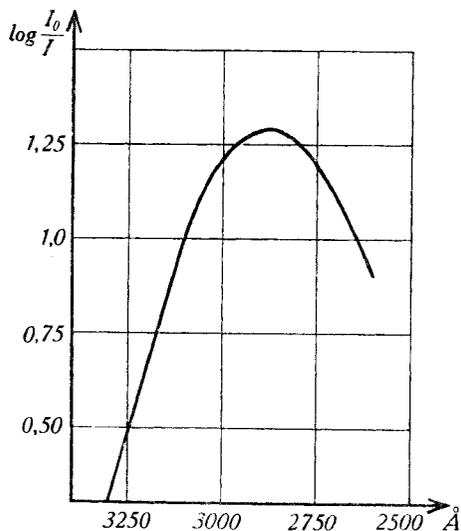


Fig. 1.

Die U. V.-Absorptionsbande wässriger Formaldehydlösung bei 54° C.

Tabelle 1 enthält die bei 3 verschiedenen, benachbarten Temperaturen gefundenen Messwerte.

Das Absorptionsmaximum liegt wie erwartet bei etwas kürzeren Wellen als in Hexan (2940 Å nach Schou). Es ist aber längerwellig

¹⁾ Hergestellt durch Einleiten von Formaldehyddämpfen von therm. zersetztem, neutralem Paraformaldehyd im N_2 -Strom in dest. Wasser. Gehaltsbestimmungen der Lösungen nach der Jod-Methode (Signer, Helv. **13**, 44 (1930)).

als dasjenige von Acetaldehyd, wofür *Schou*¹⁾ 2934 Å in Hexan und 2778 Å in Wasser angibt. Dies entspricht auch dem Unterschied der polarographischen Halbwellenpotentiale der beiden Aldehyde.

Tabelle 1.

$(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,87\text{-m}^2$, $d = 70 \text{ cm}$, $\epsilon_{\text{max.}} = 13,5$

t ° C	$\log \frac{I_0}{I}$	$\lambda_{\text{max.}}$ Å	(CH_2O) m.	K''
54	1,28	2880	$1,37 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-3}$
58	1,74	2885	$1,86 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$
64	2,45	2890	$2,62 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-3}$

Der zur Berechnung von (CH_2O) und daraus von K'' nötige, molare Extinktionskoeffizient wurde zu 13,5 geschätzt. Diese Schätzung beruht auf Werten, die von *Herold* und *Wolf*³⁾ für die nächst höheren Aldehyde in der Fettreihe in Heptan gefunden wurden und die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. In Wasser sind die Werte höher anzunehmen. Für Propionaldehyd schätzten die beiden Autoren $\log \epsilon_{\text{max.}}$ in Wasser zu 1,31 unter der Voraussetzung, dass keine Hydratation stattfindet.

Tabelle 2.

$\log \epsilon_{\text{max.}}$	Aldehyd
1,23	CH_3CHO
1,25	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
1,27	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

Da allgemein die Eigenschaften der gesättigten Aldehyde beim Übergang vom Formaldehyd zum Acetaldehyd die grössten Unterschiede zeigen, während sie beim weiteren Fortschreiten in der homologen Reihe sich nicht mehr stark verändern, dürfte der für Formaldehyd in wässriger Lösung angenommene Wert für $\log \epsilon_{\text{max.}} = 1,13$ bzw. für $\epsilon_{\text{max.}} = 13,5$ in der richtigen Grösse liegen.

Wenn man die Werte von $\log K''$ gegen die zugehörigen Werte von $1/T$ graphisch aufträgt, so erhält man 3 Punkte, die zusammen ganz gut eine Gerade bestimmen. Aus deren Neigung kann unter

¹⁾ *S. A. Schou*, C. r. **184**, 1453, 1684 (1927); J. chim. phys. **26**, 72 (1929).

²⁾ Alle Werte der Tabelle 1 beziehen sich auf die gleiche Konzentration. Da der Temperatur-Koeffizient der Extinktion sehr gross ist, musste bei der höchsten Temperatur eine kleinere Konzentration gewählt und die Extinktion umgerechnet werden.

³⁾ *Herold* und *Wolf*, Z. physikal. Ch. [B] **12**, 192 (1931); **5**, 124 (1929); **18**, 266 (1932).

Verwendung von Gleichung (5) die Hydratationswärme Q zu 14,6 Kcal bestimmt werden. Dieser Wert stimmt mit den Literatur-Angaben überraschend gut überein, was aber zu einem guten Teil einem Zufall zuzuschreiben ist, da die Genauigkeit der beschriebenen Methode recht bescheiden ist. Für K'' bei 20° C wurde schliesslich folgender Wert ermittelt:

$$K''_{20} \cong 10^{-4}$$

Experimenteller Teil¹⁾.

Die Messungen erfolgten mit einem mittleren *Hilger*-Quarz-Spektrographen nach der Methode von *v. Halban*²⁾ mit einem rotierenden Sektor, der die gewünschten Extinktionswerte für reines Wasser als Vergleichsflüssigkeit einstellen lässt, und einer Wasserstofflampe nach *Almasy*³⁾.

Die Ausmessung der Platten (Agfa-Isochrom 18/10° DIN) bezüglich der Stellen gleicher Schwärzung von Lösung und Lösungsmittel erfolgte mit einem photoelektrischen Gerät. Als Wellenlängennormal diente das Spektrum einer Hg-Dampflampe, das auf jeder Platte mit aufgenommen wurde. Bei passend eingestelltem Spektrographenspalt mussten die Belichtungszeiten den Temperaturen angepasst werden, um gut ausmessbare Schwärzungen zu bekommen.

Das verwendete Absorptionsrohr bestand aus einem geraden, 70 cm langen Rohr aus gewöhnlichem Glas mit einem Einfüllstutzen. Das ganze Rohr wurde von einem mit Gummistopfen abgedichteten Messingrohr als Heizmantel umgeben, der mit Asbest isoliert war. Die beiden planparallel geschliffenen Glasrohren wurden durch aufgedrückte Quarzplättchen verschlossen. Die zur Dichtung nötigen Gummiringe wurden vorerst in Formaldehydlösung und in dest. Wasser ausgekocht. Diese Quarzplättchen konnten mit Hilfe von Schrauben in ihren Fassungen an Halteflanschen genau parallel justiert werden, was durch Beobachtung des ein- und austretenden Lichtfleckes kontrolliert werden konnte. Präzise Justierung im Strahlengang war sehr wichtig, sollte nicht ein Teil des Lichtes im engen Glasrohr durch Brechung verloren gehen. Das an einem Stativ befestigte Rohr wurde mit einem Umwälzthermostaten verbunden und auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Um die mit dem beschriebenen Absorptionsrohr, das zu den Messungen verwendet wurde, nötigen, zeitraubenden Justierungen und unbequemen Entleerungen und Füllungen zu umgehen, wurde ein neues Absorptionsgerät mit 2 gleichartigen Rohren aus Jenaer Geräteglas entworfen und gebaut. Es ist in Fig. 2 dargestellt. Die beiden Rohre, die auf einem Wagen aufgebaut sind, der als Heizmantel dient und auf Rollen verschiebbar ist, können so abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden. Das eine Rohr dient zur Aufnahme der Lösung, das andere für das Lösungsmittel. Die durch Quarzfenster abgeschlossenen, 3 cm weiten Glasrohre, deren Enden etwas verdickt und sehr präzise und parallel geschliffen sind, können nun leicht im Strahlengang justiert werden. Zur Füllungserneuerung durch die Ein- und Auslaufstutzen brauchen die Rohre nicht entfernt zu werden. Alle weiteren Einzelheiten des Gerätes wie Dichtungen usw. sind aus Fig. 2 zu entnehmen.

¹⁾ Dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich und insbesondere Herrn Dr. *K. Wieland* sei für die Zurverfügungstellung der optischen Instrumente und die wertvollen Ratschläge nochmals bestens gedankt.

²⁾ *Mohler*, Optische Methoden des Chemikers.

³⁾ *Helv. phys. acta* **10**, 471 (1937).

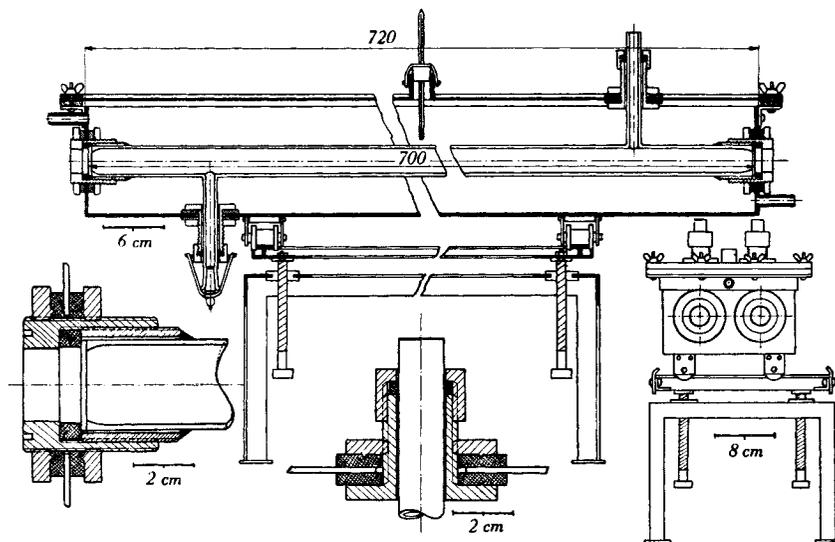


Fig. 2.

Belichtungsrohr für Absorptionsmessungen.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

232. Über Derivate des 5-Amino-thiazols I

von H. Erlenmeyer, W. Mengisen und B. Prijs.

(10. IX. 47.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die tuberkulostatische Wirkung primärer Amine aromatischer Ringsysteme¹⁾ war es für uns von Interesse, eine Reihe von Derivaten des 5-Amino-thiazols herzustellen.

Verbindungen, die sich vom 5-Amino-thiazol ableiten, sind von verschiedenen Autoren durch Abbau der entsprechenden Thiazol-5-carbonsäuren, durch Reduktion von 5-Nitro- bzw. 5-Azo-thiazol-derivaten oder durch *Beckmann'sche* Umlagerung der Oxime von 5-Acetyl-thiazol-Verbindungen gewonnen worden. Diese bisher beschriebenen 5-Amino-thiazol-Derivate sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt²⁾.

¹⁾ H. Bloch, H. Lehr und H. Erlenmeyer, *Helv.* **28**, 1406 (1945), H. Erlenmeyer, H. Schulthess und H. Bloch, *Helv.* **30**, 1336 (1947).

²⁾ Die von H. Weidel und L. Niemiłowicz, *M.* **16**, 721 (1895), beschriebenen Körper sind in dieser Tabelle nicht berücksichtigt, da deren Konstitution nicht feststeht.