

wurden innig vermischt und im Wasserbad langsam bis auf 100° erwärmt. Nach 20 Min. war die Reaktion beendet, das Gemisch wurde mit wenig Wasser behandelt und hierauf das unlösliche rohe Oxazolin abfiltriert. Nach Umkristallisation aus 80-proz. Äthanol erhielten wir 6,4 g Kristalle. Smp. 123°<sup>1)</sup>. Ausbeute 76%.

Erythro-*d,l*-2,5-diphenyl-4-oxymethyl-oxazolin (IV). 6,4 g (0,022 Mol) Oxazolin wurden in 100 cm<sup>3</sup> Äther aufgeschlämmt und unter Rühren und Kühlen zu einer Lösung von 1 g (0,025 Mol) LiAlH<sub>4</sub> in Äther langsam hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch hat man dann mit Essigester und Wasser zersetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Das Öl, das man nach dem Eindampfen der Ätherauszüge erhielt, destillierte bei 150–170°/0,04 mm und kristallisierte sofort. Umkristallisation aus Benzol-Petroläther. Smp. 148°.

$C_{16}H_{15}O_2N$	Ber. C 75,8	H 5,9	N 5,53%
(253)	Gef. „ 75,7	„ 5,9	„ 5,9%

Allo-O-benzoyl-DL-phenylserinol-hydrochlorid (VI). 0,6 g Oxymethyl-oxazolin wurden mit 10 cm<sup>3</sup> n. HCl 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten fielen Kristalle aus, die zur Entfernung der sie begleitenden Benzoesäure abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Umkristallisation aus warmem Wasser. Smp. 179°.

$C_{16}H_{15}O_3NCl$	Ber. C 62,5	H 5,85	N 4,55%
(307,5)	Gef. „ 63,5	„ 5,67	„ 4,6%

Allo-DL-phenylserinol (V). Die obige Lösung, von welcher das O-Benzoyl-phenylserinol abfiltriert wurde, hat man im Vakuum eingedampft. Aus dem öligen Rückstand haben wir durch Behandlung mit Essigester und Essigsäure das schon in unserer letzten Mitteilung beschriebene kristalline Allo-phenylserinol-acetat erhalten<sup>2)</sup>. Durch Acetylierung wurde Allo-triacetyl-DL-phenylserinol vom Smp. 115° gewonnen.

### Zusammenfassung.

Es wird eine neue Synthese des Allo-DL-phenylserinol, ausgehend von Erythro-*d,l*-2,5-diphenyl-oxazolin-4-carbonsäure-äthylester, beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 2. Die Basendissoziationskonstante des Isonicotinsäurehydrazids.

Metallionen und biologische Wirkung, 10. Mitteilung<sup>3)</sup>

von **Silvio Fallab.**

(12. XI. 52.)

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der in wässriger Lösung aus Isonicotinsäurehydrazid und Cu<sup>++</sup> sich bildenden Komplexverbindung<sup>3)</sup><sup>4)</sup> benötigten wir die Basendissoziationskonstante des Isonicotinsäurehydrazid.

<sup>1)</sup> I. Elphimoff-Felkin et al., loc. cit.

<sup>2)</sup> M. Viscontini, Helv. **35**, 1803 (1952).

<sup>3)</sup> 9. Mitteilung S. Fallab & H. Erlenmeyer, Exp. **8**, 298 (1952).

<sup>4)</sup> S. a. E. Sorkin, W. Roth & H. Erlenmeyer, Helv. **35**, 1736 (1952).

Die konduktometrische Titration von  $6 \cdot 10^{-4}$  Mol Isonicotinsäurehydrazid in  $60 \text{ cm}^3$  Lösung mit 0,301-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lässt durch einen deutlichen Knick in der Titrationskurve beim Verbrauch von einem Äquivalent Säure erkennen, dass Isonicotinsäurehydrazid (Is) aus verdünnter schwach saurer Lösung ein  $\text{H}^+$  addiert.

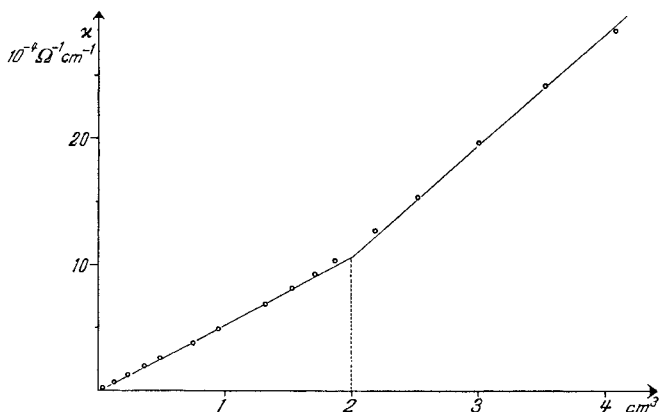


Fig. 1.

Titration von  $6 \cdot 10^{-4}$  Mol. Is in  $60 \text{ cm}^3$  Lösung mit 0,301-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Äq. Punkt bei  $1,993 \text{ cm}^3$ .

Für die Reaktion Isonicotinsäurehydrazid +  $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{IsH}^+$  gelten am Äquivalenzpunkt die folgenden Beziehungen<sup>1)</sup>:

$$\varepsilon = \frac{A_R - A_T}{A_0 - A_T} \quad (1); \quad K = \frac{[\text{Is}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{IsH}^+]} = \frac{\varepsilon^2 \cdot c_0}{1 - \varepsilon} \quad (2),$$

wobei  $A_R$  die bei der Konzentration  $c_0$  tatsächlich ermittelte Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{IsH}^+\text{Cl}^-$ ,  $A_T$  der einer quantitativen Reaktion entsprechende theoretische Wert der Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{IsH}^+\text{Cl}^-$  und  $A_0$  die Summe der Äquivalentleitfähigkeiten von Isonicotinsäurehydrazid und  $\text{HCl}$  bei vollständiger Dissoziation ist.

$A_{\text{HCl}} = 421$  entnehmen wir der Arbeit von Lee, Kolthoff & Leussing<sup>1)</sup>.  $A_{\text{Is}}$  war zu vernachlässigen. Zur Ermittlung von  $A_T$ , das nicht direkt zu messen war, bedienten wir uns einer von G. Charlot<sup>2)</sup> angegebenen Methode. Durch Elimination von  $\varepsilon$  aus den Gleichungen (1) und (2) erhält man:

$$A_R = [K(A_0 - A_T)]^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{A_0 - A_R}{c_0} \right)^{\frac{1}{2}} + A_T.$$

Bei der Messung von  $A_R$  bei verschiedenen Konzentrationen ergibt sich die Funktion

$$A_R = f \left( \left[ \frac{A_0 - A_R}{c_0} \right]^{\frac{1}{2}} \right).$$

Sie stellt eine Gerade dar, aus der sich der Y-Achsenabschnitt  $A_T$  und die Neigung

$$m = K^{\frac{1}{2}} (A_0 - A_T)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

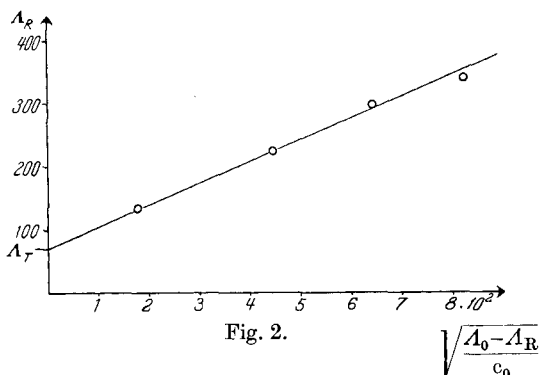
entnehmen lassen.

<sup>1)</sup> T. S. Lee, J. M. Kolthoff & D. L. Leussing, Am. Soc. **70**, 2350 (1948); siehe auch G. Charlot & R. Gauguin „Les méthodes d'analyse des réactions en solution“, Paris 1951, p. 78.

<sup>2)</sup> Loc. cit., p. 79.

Wir ermittelten graphisch:  $A_T = 70$  und  $m = 0,34$ . Aus Gleichung (3) ergibt sich  
 dann:

$$K_s = \frac{[Is] \cdot [H^+]}{[IsH^+]} = 3,3 \cdot 10^{-4}.$$



Die scheinbare Basendissoziationskonstante von Isonicotinsäurehydrazid ist somit  $3 \cdot 10^{-11}$ .

Die Titration der Base in Gegenwart von HCl mit 0,1-n. NaOH-Lösung ergab eine Kurve mit nur einem deutlichen Potentialsprung bzw. Puffergebiet. Für die Reaktion



kann ein pK von 3,3 nur geschätzt werden, was einem Wert von  $K_s = 5 \cdot 10^{-4}$  für die Säure  $IsH^+$  entsprechen würde, der, da das betreffende Puffergebiet nicht sehr deutlich ist, nur in der Größenordnung gültig ist.

Für eine Abschätzung von  $K_s$  kann auch noch die folgende approximative Methode herangezogen werden, bei der die Lösung einer bekannten Menge von Is vom Lösungsvolumen  $V$  mit Säure auf ein bestimmtes pH eingestellt wird. Zur Bestimmung der an die Base gebundenen Menge Säure wurde ein gleiches Volumen Wasser auf das gleiche pH eingestellt. So wurden zur Einstellung von  $3 \cdot 10^{-4}$  Mol Isonicotinsäurehydrazid in  $50 \text{ cm}^3$  Lösung auf pH 4  $3,01 \text{ cm}^3$ , zur Einstellung von  $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$   $0,21 \text{ cm}^3$  0,0301-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht. Die Differenz der verbrauchten Säuremengen kann als an die Base gebunden betrachtet werden. Die Differenz  $2,80 \text{ cm}^3$  0,0301-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht  $0,842 \cdot 10^{-4}$  Mol. Es sind somit  $2,158 \cdot 10^{-4}$  Mol der Base frei. Daraus ergibt sich ein Dissoziationsgrad  $\alpha = 0,72$ , und aus der Gleichung  $K = \alpha / (1 - \alpha) [H^+]$  eine Dissoziationskonstante  $K_s = 2,6 \cdot 10^{-4}$ .

Sämtliche pH-Messungen wurden mit dem „Beckman-Glaselectrode-pH-Meter Model G“ bei  $21^\circ$  ausgeführt. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit dem „Metrohm-Konduktometer Type E 182“ bei  $21^\circ$  vorgenommen. Die Widerstandskapazität der Messzelle wurde mit 0,01-n. KCl-Lösung (spezifische Leitfähigkeit bei  $21^\circ \kappa = 0,001305^1$ ) bestimmt.

Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. Max Blumer für anregende Diskussionen.

#### SUMMARY.

The dissociation constant of isonicotinic acid hydrazide has been determined at  $21^\circ \text{C}$  by a conductometric method.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

<sup>1</sup>) Ch. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics 33th. ed., 1951/52, p. 2149.