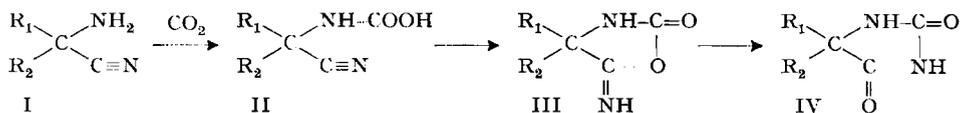


## 62. 2-Hydroxy-5-amino-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol, Zwischenprodukt der Synthese von 5-[ $\alpha$ -Pyridyl]-hydantoin nach BUCHERER

von M. Viscontini und H. Raschig

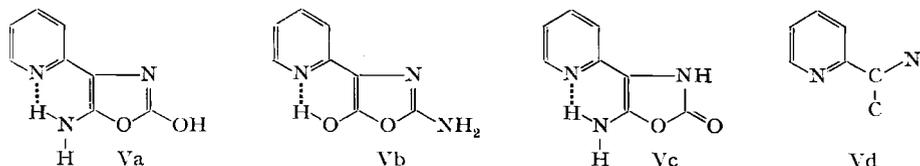
(23. I. 59)

Als BUCHERER und Mitarbeiter<sup>1)</sup> Ammoniumcarbonat auf Aminonitril einwirken liessen und dabei die entsprechenden Hydantoinerhielten, schlugen sie für diese allgemeine Synthese folgenden Reaktionsmechanismus vor:



Es gelang ihnen jedoch nicht, die Carbaminsäure II oder das Imino-oxazolidon III, die sie als Zwischenprodukte der Reaktion annahmen, zu isolieren. In der Tat ist leicht vorauszusehen, dass diese Produkte, wenn sie sich überhaupt bilden, sehr unbeständig sind und dass nur eine inter- bzw. intramolekulare Stabilisierung erlauben würde, sie zu fassen.

Für die Darstellung einiger heterocyclischer Aminosäuren, die uns interessierten, wollten wir das 5-[ $\alpha$ -Pyridyl]-hydantoin (XII) nach der Methode von BUCHERER synthetisieren<sup>2)</sup>. Wenn man den Pyridylaldehyd XIII unter variierten Bedingungen mit Kaliumcyanid und Ammoniumcarbonat reagieren lässt, erhält man stets ein gelbes, stark fluoreszierendes, gut kristallisiertes Produkt, dessen Bruttoformel  $C_8H_7O_2N_3$  derjenigen der gewünschten Substanz entspricht, dessen Eigenschaften aber nicht diejenigen eines Hydantoin sind. Das gelbe Produkt lässt sich nun durch Eisessigbehandlung in ein farbloses Isomeres umwandeln, welches das gesuchte Hydantoin darstellt. Nach eingehendem Studium dieser gelben Substanz haben wir ihr auf Grund folgender Überlegungen die Struktur eines Oxazols Va oder Vb (bzw. tautomeres Vc) zugeschrieben:



a) Die Hydrolyse des Produktes V mit Schwefelsäure oder Salzsäure ergibt  $\alpha$ -Picolyamin (VII).

<sup>1)</sup> H. T. BUCHERER & W. STEINER, J. prakt. Chem. **140**, 291 (1934).

<sup>2)</sup> H. T. BUCHERER & H. FISCHBECK, J. prakt. Chem. **140**, 69 (1934); H. T. BUCHERER & V. A. LIEB, *ibid.* **141**, 5 (1934).

b) Die Hydrolyse mittels Bariumhydroxydlösung liefert die sehr unbeständige 2-Amino-2-[ $\alpha$ -pyridyl]-essigsäure (VI). Daraus ist ersichtlich, dass die gelbe Substanz V das Gerüst Vd besitzt. Ein C-, ein N- und zwei O-Atome müssen noch in der Struktur Platz finden.

c) Die gelbe Substanz enthält eine freie  $\text{NH}_2$ -Gruppe, die sich ohne nennenswerte Änderung des UV.-Spektrums (Fig. 1) durch  $-\text{OCH}_3$  ersetzen lässt.

d) Das neue methoxylierte Produkt VIII (a oder b) besitzt eine freie OH-Gruppe, die sich leicht acetylieren lässt (IXa oder b), auch in diesem Fall ohne bedeutende Änderung im UV.-Spektrum. Somit ist die Lage eines O- und des N-Atoms in der Molekel festgestellt; übrig bleiben ein O- und ein C-Atom, die am Aufbau des Oxazolringes mitwirken sollen.

e) Die UV.-Spektren der Verbindungen V, VIII und IX sprechen für eine starke Konjugation von Doppelbindungen in den Molekeln.

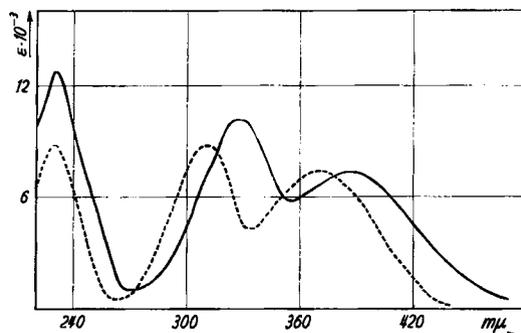


Fig. 1. UV.-Absorptions-Spektren

2-Hydroxy-5-amino-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol (V) und 2-Hydroxy-5-methoxy-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol (VIII)

————— 0,1-n. NaOH      - - - - - 0,1-n. HCl

Es ist anzunehmen, dass die Strukturen Va oder Vb durch eine Wasserstoffbrücke stabilisiert sind. Wasserstoffbrücken sind bei  $\alpha$ -substituierten Pyridinen mehrfach nachgewiesen worden<sup>3)</sup>. Eine solche innere Stabilisierung der Molekel würde erklären, warum man in diesem Spezialfall das von BUCHERER postulierte Zwischenprodukt seiner Synthese isolieren kann. Die ausserordentliche Unlöslichkeit des Oxazols V in allen organischen Lösungsmitteln macht es leider unmöglich, die Anwesenheit dieser H-Brücke durch IR.-Spektroskopie nachzuweisen. Von den beiden Formeln Va und Vb könnte man die erste aus folgenden Gründen vorziehen:

1. Der von BUCHERER postulierte Reaktionsmechanismus verlangt, dass das N-Atom der Nitrilgruppe nach der Bildung des Oxazols III immer noch am C-Atom in Stellung 5 haftet.

2. Das IR.-Spektrum zwischen 2,5 und 4  $\mu$  der festen Substanz erinnert stark an dasjenige des in  $\text{CCl}_4$  gelösten Pyridoins<sup>3)</sup>. Beide Spektren unterscheiden sich nur

<sup>3)</sup> Siehe z. B. H. HENSEL, *Angew. Chem.* **65**, 491 (1953).

durch die neue  $2,97\text{-}\mu$ -Bande von V, die wahrscheinlich der freien  $\text{NH}_2$ -Gruppe zuzuschreiben ist (Fig. 2).

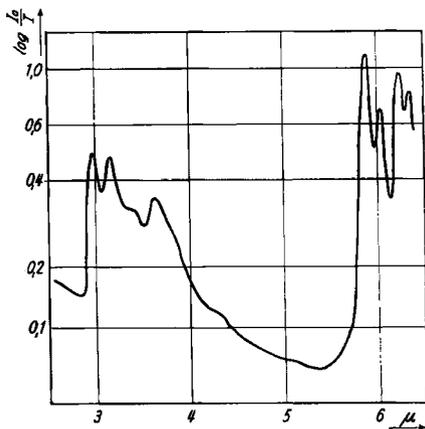


Fig. 2. IR.-Spektrum  
2-Hydroxy-5-amino-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol (V) (KBr-Tablette)

3. Wenn die freie  $\text{NH}_2$ -Gruppe von V durch  $-\text{OCH}_3$  ersetzt wird (VIII), verschwindet die  $2,97\text{-}\mu$ -Bande; es bleibt eine breite Bande bei  $3,25\text{ }\mu$  übrig (Fig. 3). Das neue Spektrum ist aber vom IR.-Spektrum des Pyridoins zwischen 3 und  $4\text{ }\mu$  vollkommen verschieden.

Auch diese  $3,25\text{-}\mu$ -Bande selbst verschwindet, wenn die OH-Gruppe acetyliert wird; das IR.-Spektrum der neuen Substanz IX zeigt im 3- bis  $4\text{-}\mu$ -Gebiet nur die normalen schwachen Banden von Heterocyclen (Fig. 4).

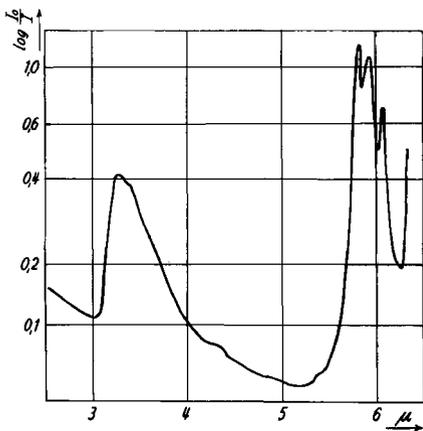


Fig. 3. IR.-Spektrum  
2-Hydroxy-5-methoxy-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol  
(VIII) (KBr-Tablette)

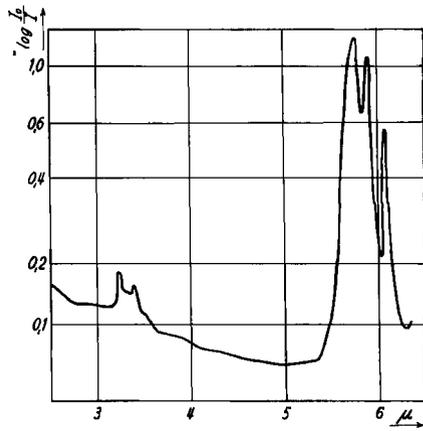
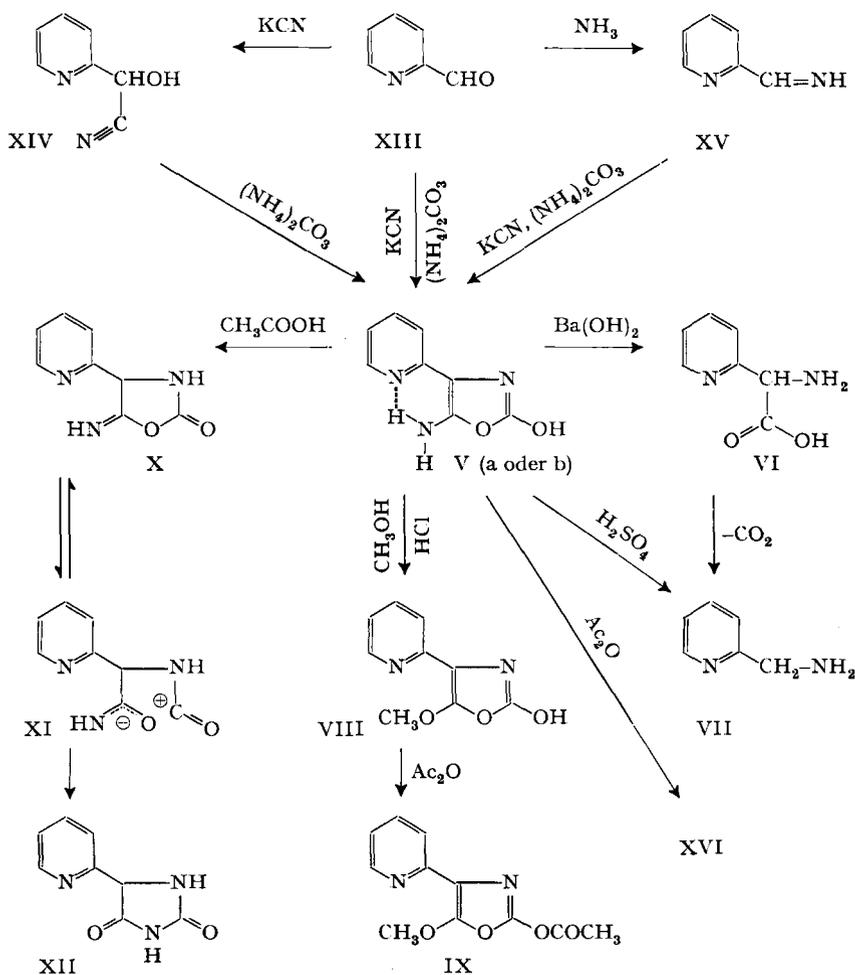


Fig. 4. IR.-Spektrum  
2-Acetoxy-5-methoxy-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol  
(IX) (KBr-Tablette)

Selbstverständlich ist es schwer zu entscheiden, ob das Oxazol V als solches oder als tautomeres Vc reagiert, da die IR.-Spektren der Substanzen V, VIII und IX im festen Zustand und nicht in Lösungen aufgenommen wurden<sup>4)</sup>.



Wichtig ist noch zu erwähnen, dass sich bei der Umsetzung von Pyridin-3- und Pyridin-4-aldehyd mit KCN und Ammoniumcarbonat nicht die entsprechenden Oxazolone, sondern die nach BUCHERER erwarteten Hydantoine bilden.

Um den Bildungsmechanismus des Oxazolons V zu studieren, haben wir unter gleichen Bedingungen folgende Umsetzungen parallel durchgeführt: 1. Pyridin-2-aldehyd (XIII) mit KCN und Ammoniumcarbonat, 2. Cyanhydrin XIV mit Ammoniumcarbonat, und 3. SCHIFF'sche Base XV mit Ammoniumcarbonat und KCN.

<sup>4)</sup> Wir danken Herrn Prof. GÜNTARD, ETH, Zürich, bestens für die anregende Diskussion bezüglich Interpretation der IR.-Spektren.

Das reinste Oxazol und die besten Ausbeuten wurden mit der dritten Reaktion erzielt; man kann annehmen, dass der Pyridin-2-aldehyd während der Umsetzung mit KCN und Ammoniumcarbonat als erste Stufe die SCHIFF'sche Base XV ergibt. Darauf reagiert diese Substanz mit KCN unter Bildung von Aminonitril I ( $R_1 = \text{Pyridyl}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) und dieses mit Kohlendioxyd zum Oxazol.

Für die Umlagerung des Oxazols V in das Hydantoin XII kann man sich vorstellen, dass sich die tautomere Formel X des Oxazols in Eisessig mit der polaren Formel XI im Gleichgewicht befindet und dass sich letztere durch Umwandlung in das Hydantoin stabilisiert.

Die Umlagerung Oxazol  $\rightarrow$  Hydantoin ist eher schwierig; sie ist immer von der Bildung von Zersetzungsprodukten begleitet, und die Ausbeuten schwanken in den besten Fällen zwischen 10 und 20%. Man könnte sich daher fragen, ob das isolierte Hydantoin das Oxazol nicht immer als Nebenprodukt begleitet. Dass dies aber nicht der Fall ist, geht daraus hervor, dass im IR.-Spektrum des mehrfach umkristallisierten Oxazols (Fig. 2), das wir zur Umwandlung in Hydantoin verwendeten, im Gegensatz zu einem künstlich hergestellten Gemisch von Oxazol mit 10% Hydantoin XII (Fig. 5), keine Absorption bei  $5,63 \mu$  auftritt (Fig. 6).

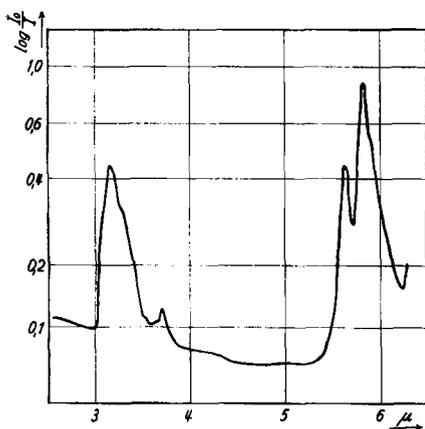


Fig. 5. IR.-Spektrum  
5-( $\alpha$ -Pyridyl)-hydantoin (XII)  
(KBr-Tablette)

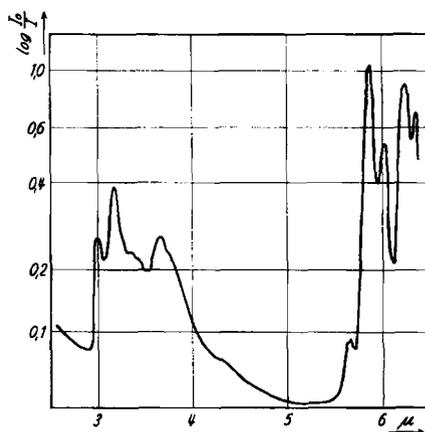


Fig. 6. IR.-Spektrum  
Mischung von 9 Teilen 2-Hydroxy-5-amino-  
4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol (V) und 1 Teil  
5-( $\alpha$ -Pyridyl)-hydantoin (XII) (KBr-Tablette)

Erwähnt sei noch kurz, dass das Oxazol V bei Behandlung mit siedendem Acetanhydrid ein gelbes Produkt  $C_9H_8O_2N_2$  (XVI) bildet, dessen Struktur wir noch nicht ermittelt haben.

Die Mikroanalysen und die IR.-Spektren wurden in unserem Mikrolabor unter Leitung von Herrn FROHOFER ausgeführt bzw. aufgenommen.

### Experimenteller Teil

2-Hydroxy-5-amino-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol (V). 1 bis 1,3 Mol Kaliumcyanid und 3,5 Mol Ammoniumcarbonat wurden mit 500 ml Wasser versetzt und auf  $50-55^\circ$  erwärmt. Diese Mischung wurde dann mit einer Lösung von 1 Mol Pyridin-2-aldehyd in 500 ml Äthanol vermischt. Das

Ganze wurde 4 Std. bei 50–55° gehalten. Bei Zugabe des Aldehyds trat Gelbrotfärbung und Gasentwicklung ein. Letztere liess allmählich nach, die ungelösten anorganischen Salze verschwanden, und nach und nach bildete sich ein braun gefärbter Niederschlag.

Nach 4 Std. wurde die Temperatur auf 80° gesteigert und 1 Std. auf dieser Höhe gehalten, um die Hauptmenge der Lösungsmittel und einen Grossteil des überschüssigen Ammoniumcarbonats zu vertreiben. Man erhielt schliesslich einen dicken roten Brei, den man abnutschte, gut mit Wasser, Äthanol und Äther wusch und im Vakuum trocknete.

Zur Reinigung wurde aus Eisessig umkristallisiert. Das reine Produkt ist gelb, Smp. 244–245°; Ausbeute 60–70%. Es ist in NH<sub>3</sub>, Alkali, Mineralsäuren und Dimethylformamid leicht löslich. In Wasser und Eisessig ist die Substanz ziemlich gut löslich, schwer in Alkoholen und unlöslich in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (177,17) Ber. C 54,23 H 3,98 N 23,72% Gef. C 53,83 H 4,04 N 23,96%

Diese Umsetzung nach BUCHERER verlief auch bei Zimmertemperatur. Um ein Produkt der üblichen Reinheit in 60- bis 70-proz. Ausbeute zu erhalten, muss das Reaktionsgemisch 5–6 Tage stehengelassen werden. Wir haben diese Methode bei parallelen Ansätzen mit verschiedenen Ausgangsmaterialien angewandt und dabei folgende Ausbeuten erhalten:

Ausgangsprodukt	Menge	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCN	Erhalten (Oxazol V)	Ausbeute
Aldehyd XIII . . . . .	10 g	27 g	6,7 g	9,4 g	56,5%
Cyanhydrin XIV . . . . .	12,5 g	27 g	0 g	10,4 g	63,0%
SCHIFF'sche Base XV . . . . .	10,0 g	18 g	6,7 g	12,2 g	73,1%

5-( $\alpha$ -Pyridyl)-hydantoin (XII). Man erhitzte 7 g Oxazol V mit 350 ml Eisessig etwa 24 Std. auf Siedetemperatur. Nach einigen Std. bildete sich eine braune, stark fluoreszierende Lösung, die keinen Bodensatz mehr aufwies. Dann begann sich ein Niederschlag von Hydantoin abzuscheiden. Man isolierte das Produkt, indem man die Mischung mit 1 l Wasser verdünnte und dann filtrierte: 1,55 g unreines Hydantoin (21,4%). Durch Lösen des Rohhydantoin in konzentrierter Ammoniaklösung, Erwärmen mit ein wenig Tierkohle, Filtrieren und Ausfällen durch Zugabe eines kleinen Überschusses Essigsäure, erhielt man ein farbloses Produkt, das sich im evakuierten Röhrchen bei 301–302° zersetzte.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (177,17) Ber. C 54,23 H 3,98 N 23,72% Gef. C 53,99 H 3,93 N 23,28%

Hydrolyse des Oxazols V. – 1. Mit Schwefelsäure: Man versetzte 1 g Oxazol V mit einer genügenden Menge 60-proz. Schwefelsäure, um Auflösung des zunächst gebildeten Salzes zu bewirken, und erhitzte bis zum Nachlassen der Kohlendioxydentwicklung. Nach Erkalten und Verdünnen mit Wasser wurde die überschüssige Schwefelsäure mit Bariumcarbonat entfernt. Man filtrierte, engte ein und erhielt so eine weisse, schwefelsäurehaltige Substanz, die  $\alpha$ -Picolylaminsulfat (VII) darstellt. Smp. 190° (Zers.).

(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (314,30) Ber. C 45,85 H 5,77 N 17,83% Gef. C 45,77 H 6,04 N 16,43%

Aus der neutralisierten Lösung dieses Salzes konnten wir das von LYMAN C. CRAIG *et al.*<sup>5)</sup> beschriebene Oxalat fällen. Smp. 162°.

2. Mit Bariumhydroxyd: Eine Lösung von 20 g Bariumhydroxyd in 200 ml Wasser wurde mit 5 g Oxazol V versetzt und 40 Std. unter Rückfluss gekocht. Das zunächst ausfallende Oxazol-Bariumsalz löste sich bald wieder auf und Bariumcarbonat begann sich zu bilden. Gleichzeitig entwickelte sich Ammoniak. Nachdem die theoretische Menge von fast 6 g Bariumcarbonat ausgefallen war, brach man die Reaktion ab. Man sättigte die Lösung in der Hitze mit CO<sub>2</sub>, filtrierte und dampfte ein. Weisse Kristalle, die durch etwas gelbbraunes Öl verunreinigt waren, blieben zurück. Das Öl wurde durch Waschen mit kaltem Methanol entfernt und im Papierchromatogramm als  $\alpha$ -Picolylamin (VII) identifiziert.

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 4367 (1931).

Beim Versuch, die weissen Kristalle – offenbar das Bariumsalz der Aminosäure VI – aus Äthanol umzukristallisieren, entstand unter Gasentwicklung  $\alpha$ -Picolyamin (VII). Das Bariumsalz wurde deshalb kalt in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis nichts mehr ausfiel. Die filtrierte Lösung wurde dann im Vakuum eingedampft und der Rückstand durch Lösen in Wasser und Zugabe von Dioxan umgefällt. Die so erhaltene Substanz vom Smp. 130–132° gibt eine richtige Analyse für die Aminosäure VI und die typische blauviolette Farbreaktion mit Ninhydrin. VI ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und Bildung von  $\alpha$ -Picolyamin VII.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  (152,15) Ber. C 55,25 H 5,95 N 18,42% Gef. C 54,95 H 5,45 N 19,38%

*2-Hydroxy-5-methoxy-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol (VIII).* Zu einer Lösung von 30 g HCl in 650 ml abs. Methanol gab man 7,5 g Oxazol V. Die Suspension wurde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis alles Ausgangsprodukt gelöst war, und dann noch weitere 2 Std. auf Siedetemperatur gehalten. Man engte nun so weit wie möglich ein und erhielt einen orange gefärbten Rückstand. Dieser wurde unter Eiskühlung mit Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat befand sich noch eine kleine Menge der Substanz, die man durch Einengen und Stehenlassen im Eisschrank grösstenteils als gelben, stark fluoreszierenden, kristallinen Niederschlag isolieren konnte. Gesamtausbeute 5,8 g (71%). Nach Umkristallisation aus 50-proz. Äthanol blieb der Smp. bei 199–200° konstant. Das Methoxy-oxazol VIII löst sich sehr gut in Alkoholen, gut in Wasser und in geringem Mass in sonstigen organischen Lösungsmitteln.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$  Ber. C 56,24 H 4,20 N 14,58  $\text{OCH}_3$  16,15%  
(192,18) Gef. „ 56,43 „ 4,15 „ 14,72 „ 16,02%

*2-Acetoxy-5-methoxy-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol (IX).* 1 g Methoxy-oxazol VIII wurde 2 Std. mit 50 ml Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1) gekocht. Nach Einengen der Lösung im Vakuum hat man den Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Smp. 113–114°; Ausbeute 0,44 g. Das Acetoxy-methoxy-oxazol fluoresziert kaum; es ist in Wasser und Äthanol leicht löslich.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$  (234,20) Ber. C 56,41 H 4,30 N 11,96% Gef. C 56,54 H 4,58 N 12,46%

*Produkt XVI.* Man versetzte 2 g Oxazol V mit 30 ml Eisessig und 30 ml Essigsäureanhydrid und kochte das Gemisch 2 Std. unter Rückfluss. Die Lösung färbte sich bald intensiv grün. Dann engte man im Vakuum zur Trockene ein und kristallisierte den grünen Rückstand mehrfach aus 50-proz. Äthanol unter Behandlung mit Tierkohle um. Als Hauptprodukt der Umsetzung erhielt man die reine gelbe Substanz vom Smp. 245–247°. Ausbeute 50% der Theorie. Das Produkt XVI ist in Wasser und Äthanol gut, in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen schwer oder gar nicht löslich. Seine Spektren zeigen folgende Merkmale:

*UV.-Spektren:* a) In 0,1-n. NaOH: Maxima bei 242  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 9,2$ ; 360  $\text{m}\mu$  (Schulter),  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 7,2$ ; 417  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 13,2$ ; Minimum bei 290  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 0,5$ . b) In 0,1-n. HCl: Maxima bei 235  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 7,7$ ; 330  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 8,4$ ; 390  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 13,5$ ; Minima bei 275  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 0,8$ ; 350  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon \cdot 10^{-3} = 6,6$ .

*IR.-Spektrum* (KBr-Tabelette): Maxima bei 3,2  $\mu$  (breit, assoziierte OH-Bande?) und 5,85  $\mu$  (CO-Bande?).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  Ber. C 61,35 H 4,58 N 15,90 (C)– $\text{CH}_3$  0%  
(176,18) Gef. „ 61,46 „ 4,82 „ 15,78 „ 0%

*5-( $\beta$ -Pyridyl)-hydantoin* wurde nach der BUCHERER-Methode aus Pyridyl- $\beta$ -aldehyd, KCN und Ammoniumcarbonat hergestellt. Zur Isolierung der Substanz wurde die Reaktionsmischung im Vakuum zur Trockene eingedampft und mit verdünnter Essigsäure wieder aufgenommen. Dabei blieb das Hydantoin ungelöst. Es wurde abfiltriert und durch Umfällen aus ammoniakalischer Lösung gereinigt. Smp. 308–309°; Ausbeute 32%.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$  (177,17) Ber. C 54,23 H 3,98 N 23,72% Gef. C 53,86 H 3,66 N 23,50%

*5-( $\gamma$ -Pyridyl)-hydantoin* wurde aus Pyridyl- $\gamma$ -aldehyd nach dem gleichen Verfahren synthetisiert. Smp. 330–332°.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$  (177,17) Ber. C 54,23 H 3,98 N 23,72% Gef. C 54,16 H 3,86 N 23,93%

*Zusammenfassung*

Es wird gezeigt, dass sich bei der BUCHERER-Synthese von 5-( $\alpha$ -Pyridyl)-hydantoin das 2-Hydroxy-5-amino-4-( $\alpha$ -pyridyl)-oxazol als Zwischenprodukt isolieren lässt. Die Konstitution dieser unbeständigen und neuartigen heterocyclischen Substanz wurde bewiesen und ihre Umwandlung in das entsprechende Hydantoin durchgeführt. Bei den entsprechenden Synthesen von 5-( $\beta$ -Pyridyl)- bzw. 5-( $\gamma$ -Pyridyl)-hydantoinen wurde kein derartiges Zwischenprodukt isoliert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

**63. Löslichkeitsprodukte von Metalloxyden und -Hydroxyden**

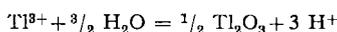
3. Mitteilung

**Die Freie Bildungsenthalpie des Thallium(III)-oxydes<sup>1)</sup>**

von **P. Schindler**

(12. II. 59)

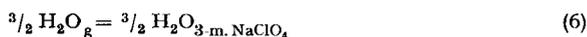
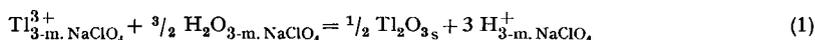
I. In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass sich das Gleichgewicht



in verdünnter Lösung nur sehr unscharf, in Lösungen konstanter hoher Ionenstärke jedoch recht genau bestimmen lässt. Wir erhielten für

$$\log K = 3 \log[\text{H}^+] - \log[\text{Tl}^{3+}] = 2,34 \pm 0,1 \quad 25^\circ \text{ (in 3-m. NaClO}_4\text{)}.$$

Die Bedeutung dieser Konstante ist allerdings relativ gering, solange sich keine unmittelbare Beziehung zur normalen thermodynamischen Skala ergibt. In der vorliegenden Arbeit wird nun aus  $K$  (in 3-m.  $\text{NaClO}_4$ ) mit Hilfe des untenstehenden einfachen Kreisprozesses die Freie Bildungsenthalpie des  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  ermittelt:



$$\Delta G_7 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 + \Delta G_6.$$

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung: P. SCHINDLER, *Helv.* **41**, 527 (1958).