

dehydrieren. Dies ist bemerkenswert, da I durch Säuren normalerweise zu Keton und Hydrazinsalz hydrolysiert wird<sup>1</sup>).

IIa und IIb sind farblose, neutral reagierende Flüssigkeiten, die kohlenwasserstoff-ähnlich riechen. Sie sind praktisch unlöslich in Wasser, dagegen gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Bei höherer Temperatur oder auf Schlag detonieren sie.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes zeigt, daß bei der Dehydrierung keine größeren Moleküle entstehen. Das IR-Spektrum von IIb hat große Ähnlichkeit mit dem von Ib, aber die N-H-

Bande fehlt. Diazoverbindungen können ausgeschlossen werden, da IIa und b farblos sind und mit Säuren keinen Stickstoff abspalten. Durch Reduktion von IIb mit Natrium oder Lithium erhält man I. Damit ist die Struktur II für die Dehydrierungsprodukte eindeutig bewiesen.

Eingegangen am 3. Oktober 1960 [Z 992]

<sup>1</sup>) H. J. Abendroth u. G. Henrich, Angew. Chem. 71, 283 [1959]. — <sup>2</sup>) H. J. Abendroth u. G. Henrich, DBP.-Auslegeschr. 1083889, Farbenfabriken Bayer. — <sup>3</sup>) S. R. Paulsen u. G. Huck, Belg. P. 588352, Bergwerksverband GmbH.

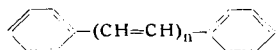
## Versamlungsberichte

### Symposium über Farbenchemie

24. bis 29. Juni 1960 in Basel

Bei der Behandlung des Themas „Konstitution und Farbe“ spiegelte sich die historische Entwicklung wieder, in deren Verlauf die von den Chemikern empirisch entdeckten Zusammenhänge ständig neue Impulse für die Valenzlehre ergaben, die schließlich zur Mesomerielehre und — dank der physikalischen Interpretation der Lichtabsorption — zur Quanten- und Wellenmechanik führten.

So zeigte R. Wizinger (Die Inversion der Auxochrome), wie man auch heute noch mit Hilfe der Wittschen Chromophor-Theorie und dem vor 50 Jahren von H. Kauffmann geprägten Begriff der Inversion der Auxochrome ein überraschend großes Gebiet formal in einen logischen Zusammenhang bringen kann, so daß die physikalische Interpretation geradezu herausgefordert wird. Daß der theoretische Physiker diese Herausforderung gerne angenommen hat, ging z. B. deutlich aus dem Vortrag von B. Pullmann (Quelques aspects de la relation entre la structure moleculaire et les spectres ultraviolets) hervor. Er behandelte mit Hilfe seiner Molekülbahn-Rechnungsmethode, die er als bekannt voraussetzte, die frappierenden Ausnahmen von den Regeln der alten Chromophor-Theorien. So nimmt z. B. in der Reihe der Fulven-Derivate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH=CH)}_n\text{-C}_6\text{H}_5$  die Anregungsenergie mit steigendem  $n$  zu, während sie in der Regel bei Verlängerung konjugierter ungesättigter Systeme, z. B. bei den Diphenylpolyenen abnimmt und



zu bathochromen Verschiebungen führt. Die merkwürdige Abhängigkeit der Lichtabsorption des Azulens von der Substitution (ein Benzring in 1,2- oder Methylgruppen in 1- bzw. 5-Stellung ergeben Bathochromie, ein Benzring in 5,6- oder eine Methylgruppe in 2-, 4- oder 6-Stellung ergibt Hypsochromie) läßt sich theoretisch ebenso voraussagen, wie die Anomalie der Fulven-Derivate.

Die wellenmechanische Auffassung der  $\pi$ -Elektronen als freies Elektronengas, das in dem durch die Moleküldimensionen vorgegebenen Raum stehende Wellen bildet, war das Kernstück des Vortrages von H. Kuhn (Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der Farbstoffe), der reichlich mit Tafel- und Modellmaterial ausgestattet war. Durch Auswechseln von Vorsteckkartons wurde die Analogie zu mechanischen Modellen so sinnfällig, daß im Auditorium das Bonmot umging, hier werde in einem striptease die Quantenmechanik ihrer Unanschaulichkeit entkleidet. Tatsächlich können die Analogiebetrachtungen und die umfangreichen Analogrechner des Verfassers die nötigen Verfeinerungen zur Anpassung des Modells an die Ergebnisse der Lichtabsorptionsmessungen liefern. Die erste Näherung des Modells ging vom linearen, undifferenzierten Potentialfeld aus, in dem das Elektronengas wie eine Saite schwingt, wobei die Zahl der Knoten verschiedene Energiezustände charakterisiert. Die unteren Energiezustände werden von je einem  $\pi$ -Elektronenpaar besetzt, die höheren stellen angeregte Zustände dar. Zur Verfeinerung sind die rhythmischen Potentialänderungen durch die Atomrümpfe, ihr zweidimensionaler Charakter, die Gestalt der konjugierten Doppelbindungsbereiche, vor allem Ringschluß und Verzweigung, und der besondere Einfluß von Heteroatomen und polaren Substituenten zu berücksichtigen. Es geschieht dies durch den Aufbau mechanischer oder elektrischer Schwingungssysteme. Besonders die Spannungswellen, die sich in einem ausgedehnten Netz gekoppelter Kapazitäten und Selbstinduktionen bilden, sind eine sehr gute Näherung an die Wellenfunktionen der  $\pi$ -Elektronen in Farbstoffmolekülen und erlauben, Lage und Intensität der Absorptionsbanden vorherzusagen. Bei näherer Betrachtung der Lichtabsorption und bei der Untersuchung metastabiler Zustände von Farbstoffmolekülen ist es nötig, auch die Korrelation zwischen den  $\pi$ -Elektronen zu be-

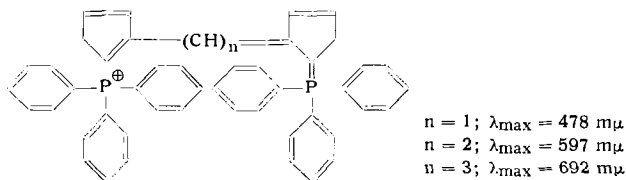
rücksichtigen; man untersucht dazu das Verhalten eines Systems analoger, gekoppelter elektrischer Oszillatoren bei Anregung mit Wechselspannung. Der elektrostatische Einfluß der  $\sigma$ -Elektronen oder der Lösungsmittelmoleküle auf ein Leucht- $\pi$ -Elektron kann quantitativ durch analoge elektrische Felder, die in einem Elektrolittrog aufgebaut sind, nachgeahmt werden. Wieder war das Azulen mit seinen Derivaten ein Prüfstein für die Analogieverfahren, deren Leistung an der guten quantitativen Übereinstimmung mit den Spektren des Phthalocyanins und seines Cu-Komplexes und des interessanten, cyclisch konjugierten Polyens, des cyclo-Tetraeicosandodecaens  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$ , mit seinem aparten Spektrum demonstriert wurde.

Sehr systematisch wandte E. Heilbronner (Neuere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen) das Elektronengasmodell cyclisch geschlossener konjugierter Polyene (Plattsches Perimetermodell) auf die Spektren der benzenoiden Kohlenwasserstoffe und der ihnen in der  $\pi$ -Elektronenzahl entsprechenden sieben niedrigsten benzoligen Tropylium-Kationen an. Diese waren aus den Tropen durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  und starkes Ansäuern der entstehenden Pseudobase synthetisiert worden. Man unterscheidet alternierende Systeme, bei denen jedes zweite C-Atom des Perimeters keine Verbindung zu einem weiteren zweiten C-Atom, sondern nur zu einem ersten C-Atom hat, wie in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, und nicht alternierende, wie die Azulene und Benzotropylium-Derivate, bei denen dies umgekehrt ist. Bei Berücksichtigung des Drehsinns und der Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen konnten mit Parametern, die aus dem Benzolspektrum entnommen worden waren, die Typen der Spektren aufgeklärt und die Bandenlagen angenähert berechnet werden, auch bei der am meisten auffallenden Erscheinung, daß das Benzotropylium-Kation nur schwach gelborange, das Naphthotropylium-Kation jedoch tief blau gefärbt ist.

M. Pestemer (Über die Infrarotspektren von Polymethinfarbstoffen) leitete aus dem Modell des eindimensionalen  $\pi$ -Elektronengases für Ketten konjugierter Doppelbindungen, im besonderen für solche mit Ladungsresonanz in Polymethinfarbstoffen, ab, daß nur die Bindungen zwischen den äußersten beiden Atomen der Ketten Doppelbindungscharakter haben, und daß die starken, infrarotaktiven Valenzschwingungen im Doppelbindungsbereich zwischen 1480 und 1590  $\text{cm}^{-1}$  diesen zugeordnet werden können.

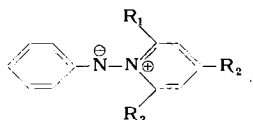
Die Möglichkeiten durch die Mesomerielehre Zusammenhänge zwischen Farbe bzw. der Lage von Absorptionsbanden und der chemischen Konstitution wiederzugeben, wurden im ersten Teil des Vortrages von A. van Dorrael (La dégénérescence mésomérique des colorants polyméthiniques) dargestellt. Jede farbige Substanz läßt sich durch zwei elektromere Grenzformeln darstellen, die durch das Zusammenspiel einer polarisierbaren Mittelgruppe und je einer endständigen Elektronendonator- und -acceptorguppe charakterisiert sind. Die tatsächliche Struktur ist ein mehr oder weniger entarteter Zwitter dieser Grenzstrukturen. Der Grad der Entartung kann quantitativ aus den Absorptionsspektren abgeleitet werden: 1. Aus der Größe des Wellenlängen-Inkrementes des Absorptionsmaximums für jede homologe Vinylengruppe, bei vollkommener Entartung etwa 100 m $\mu$  (eine Regel, die auf W. König (1925) zurückgeht). Dabei können bei den ersten Gliedern Ausnahmen infolge sterischer Hinderung auftreten. 2. Bei vollständig entarteten, unsymmetrischen Farbstoffen liegt das Absorptionsmaximum beim Mittelwert der Wellenlängen der entsprechenden symmetrischen Farbstoffe. Abweichungen von dieser Mittelwertsregel nach Brooker sind ein Maß für unvollständige Entartung. 3. Das Absorptionsmaximum eines innermolekular ionoiden Farbstoffes, z. B. eines Neutrocyanins oder Azofarbstoffes, verschiebt sich beim Übergang von einem weniger zu einem

stärker polaren Lösungsmittel. Stärker polare Lösungsmittel begünstigen das Gewicht der polaren Grenzstruktur in der Mesomerie. Ist die Verschiebung bathochrom, so spricht man von positiver, ist sie hypsochrom, von negativer Solvatochromie. Für die neue Klasse der Phosphocyanine, z. B.:

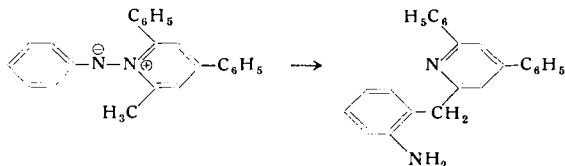


ergibt sich nach der Mittelwertsregel aus Mischcyaninen mit Benzthiazolen, daß diese die gleiche Basizität haben, wie die Phosphinreste. Die gemischten Merocyanine von Rhodamin mit Benzthiazol einerseits, mit Phosphinen andererseits zeigen die gleiche positive Solvatochromie. Die Phosphinine sind photographische Sensibilisatoren.

K. Dimroth (Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Verbindungen) definierte die Erscheinung der positiven und der negativen Solvatochromie eingehender auf Grund der Mesomerielehre. Positive Solvatochromie tritt auf, wenn der Grundzustand vorwiegend unpolar ist und durch polare Lösungsmittel stärker gegen den Zustand hin verschoben wird, an dem der polare und der unpolare Grenzzustand gleich stark beteiligt sind. Beispiele dafür sind der Indigo und das 4-Nitro-4'-dimethylaminoazobenzol. Stoffe mit vorwiegend polarer Struktur im Grundzustand, wie die Pyridiniumbetaine:

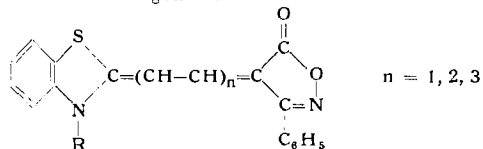


zeigen dagegen negative Solvatochromie. Bei den Derivaten, in denen  $R_1$  und  $R_2$  Phenyl,  $R_3$  Methyl sind, ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in die Pyridyl-phenyl-methanderivate:

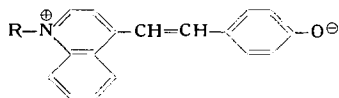


umgekehrt proportional dem Betaincharakter, so daß ein enger Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Substituenten- und Lösungsmiteleinfluß auf die Farbe besteht.

In einem längeren Diskussionsbeitrag zeigte L. G. S. Brooker, wie man aus der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge des Absorptionsmaximums, das durch das Mischungsverhältnis von Wasser zu 2,6-Lutidin im Lösungsmittel verschoben wird, die Polarität eines Farbstoffes erkennen kann. Stark polare Verbindungen wie



zeigen in diesen Kurven ein ausgeprägtes Maximum. Das Konzentrationsverhältnis Wasser: Lutidin beim Maximum geht bei verschiedenen Farbstoffen parallel mit den Abweichungen von der Mittelwertsregel. S. Hünig führte als weiteres Beispiel für ein solches Verhalten die Verbindung



an, bei der jedoch bei niedrigem Wassergehalt des Lösungsmittels der Solvatochromie ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Molekülarten vorgelagert ist.

Während die Mesomerielehre und die wellenmechanische Behandlung der  $\pi$ -Elektronen als freies Elektronengas vorzüglich die Lage des Grund- und des ersten angeregten Zustandes, also der untersten Terme eines Farbstoffmoleküles wiedergeben, zeigte G. Scheibe (Die energetische Lage angeregter Zustände und ihre Beziehungen zu chemischen Eigenschaften bei Farbstoffen), wie

man von der Vorstellung der „Wasserstoffähnlichkeit“ her die Terme von der Ionisierungsgrenze herab bis zum ersten Anregungszustand als Rydberg-Serien beschreiben kann. Bei einer großen Zahl von Atomen und Molekülen ist die Termhöhe des ersten Anregungszustandes gemessen von der Ionisierungsgrenze nahezu konstant. Daher besteht auch eine konstante Energiedifferenz zwischen dem ersten und zweiten Anregungszustand einer Rydberg-Serie, was die nahezu gleichbleibende Wellenzahldifferenz von  $15000 \text{ cm}^{-1}$  zwischen der ersten und zweiten Absorptionsbande derselben Rydberg-Serie erklärt. Durch Messung der Richtung der Oszillatoren im Molekül, die den Banden der Farbstoffe auch im kurzwelligen Bereich zuzuordnen sind, durch Ausrichtung der Farbstoffmoleküle oder mit der Methode der polarisierten Fluoreszenz-Analyse, lassen sich die zusammengehörigen höheren Übergänge charakterisieren. Auf diese Weise konnten an einfachen Polymethinfarbstoffen einzelne Glieder von Rydberg-Serien aufgefunden werden, die auch in Lösungen eine Abschätzung der Ionisierungsenergie erlauben. Bei flächenhaften Molekülen mit einer Vorzugsrichtung sind solche Serien mit verschiedener Rydberg-Korrektur verschiedenen Richtungen zuzuordnen. Der Grundterm gehört nicht zu der meist auftretenden Rydberg-Serie ohne Rydberg-Korrektur. Die längstwellige Bande und die nächst höheren Banden entstehen durch Übergang vom Grundterm zu einem Term dieser „wasserstoffähnlichen“ antisymmetrischen Termfolge. Die konstante Lage des ersten Anregungszustandes in dieser Termfolge ergibt sich auch aus der Beobachtung, daß die Summe aus den pK-Werten vieler Farbstoffe und der Anregungsenergie in der längstwelligen Bande in weiten Grenzen konstant ist. Im angeregten Zustand sind Bindungen, welche die ebene Lage des Gerüsts gewährleisten, so weit gelockert, daß cis-trans-Isomerisierungen auftreten. Die Kenntnis der energetischen Lage des ersten angeregten Zustandes von Farbstoffen in bezug auf die Ionisierungsenergie ermöglicht das Verständnis von Vorgängen, die mit der Abgabe eines Elektrons an ein benachbartes System zusammenhängen; so z. B. bei der Sensibilisierung im photographischen Prozeß, wo beim Sensibilisator der erste angeregte Zustand etwas oberhalb der unteren Kante des Leitfähigkeitsbandes der Silberbromidkristalle liegt, während beim Desensibilisator der angeregte Zustand unterhalb zu liegen kommt.

Die Bedeutung der Bestimmung der Polarisationsrichtung für die Zuordnung der Absorptionsbanden von Farbstoffen behandelte H. Labhart (Probleme und Methoden der Zuordnung von Absorptionsbanden von Farbstoffen zu berechneten Übergängen) am Beispiel des Anthrachinons und seiner 1,4-Diamino-, 1,2-Dihydroxy-, 2,3- bzw. 1,4- bzw. 1,8-Dichlor-Derivate. Nach Diskussion verschiedener Methoden (Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht an orientierten Mischkristallen, Adsorbaten und Anfärbungen gereckter Folien, Ausbleichen mit polarisiertem Licht und Fluoreszenzpolarisation) besprach Vortr. eingehend Messungen des Dichroismus, der durch ein starkes elektrisches Feld in Lösungen von Molekülen mit Dipolmoment erzeugt wird.

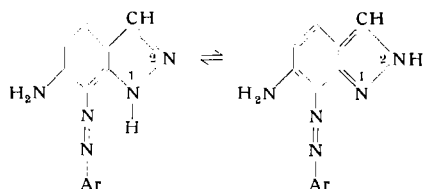
Dieselbe Methode wurde auch von H. J. Czekalla (Zwei optische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle) in experimentellen und theoretischen Einzelheiten besprochen und ebenso die Änderung des Polarisationsgrades der Fluoreszenz beim Anlegen eines starken elektrischen Feldes an die Lösung eines Farbstoffes in einem niedrig-viscosen Lösungsmittel. Über die Zuordnung der Elektronenübergänge zu bestimmten Richtungen im Molekül hinaus liefert die Methode das Dipolmoment des Farbstoffmoleküls im angeregten Zustand. Während das Dipolmoment im Grundzustand bei Molekülen wie dem 4-Nitro-4'-dimethylamino-azobenzol 5 bis 7 D. E. beträgt, ergibt sich für den angeregten Zustand ein Wert von 21 D. E. in guter Übereinstimmung mit dem von E. Lippert aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz abgeleiteten Wert.

G. Porter (The Role of the Triplet State in Dye Photochemistry) zeigte, daß durch die Blitzlichtphotolyse, bei der in Zeitintervallen von der Größenordnung  $10^{-5} \text{ sec}$  nach der Anregung durch das Licht einer starken Kondensatorentladung Spektren erhalten werden können, alle Voraussetzungen für das Verständnis des Farbstoffausbleichens und der Faserschädigung gegeben sind. Da sich in den Spektren die Triplettzustände ebenso wie die Reaktionsprodukte durch eigene Absorptionsstellen zu erkennen geben, kann man aus dem Vergleich der Zeitabhängigkeit dieser Absorptionsintensitäten feststellen, ob die Zunahme eines Reaktionsproduktes mit der Abnahme des Triplettzustandes des Ausgangsstoffes gekoppelt ist oder nicht. In letzterem Falle verläuft die Reaktion direkt über den durch die Lichtabsorption angeregten Singlettzustand, in ersterem ist der Übergang in den energetisch etwas niedrigeren Triplettzustand vorgeschaltet. Man kann bei fluoreszierenden Farbstoffen auch prüfen, ob die Zusätze, welche die Photoreaktion hemmen, die Fluoreszenz löschen, also den Singlettzustand betreffen oder nicht, was nur möglich ist wenn der sehr ra-

sche Abfall ( $10^{-11}$  sec) vom angeregten Singlett- zum Triplettzustand vor der eigentlichen Photoreaktion erfolgt. So läuft z. B. die Photo-Oxydation des Anthracens zum Peroxyd über einen Triplettzustand, während seine Photodimerisation direkt vom angeregten Singlettzustand ausgeht. Die Semichinone bilden sich aus den Chinonen, im bes. aus dem Durochinon über den Singlettzustand, während die analoge Reaktion bei den aromatischen Ketonen, wie Benzophenon, über den Triplettzustand abläuft. Die Triplettzustände können durch Wechselwirkung mit paramagnetischen Ionen oder Molekülen oder mit Molekülen mit niedrigerem Triplettzustand abgeregt werden. Dadurch wird der Ablauf der photochemischen Reaktion unterbunden.

Nach F. Dörr (Ursachen der Eigenschaften von Farbstoffen als Faserschädiger und Nichtschädiger) absorbieren die faserschädigenden, gelben Anthrachinonfarbstoffe in der dem Absorptionsspektrum zum Sichtbaren hin vorgelagerten schwachen Carbonylbande so, daß ein nicht bindendes Elektron des Sauerstoffatoms in den Anregungszustand der  $\pi$ -Elektronen der C=O-Doppelbindung übergeht ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang). Nach G. O. Schenck entspricht dieser Anregungszustand einem Sauerstoffradikal, das dehydrierend auf seine Umgebung wirkt. So kommt die Faserschädigung zustande. Bei tiefer farbigen Farbstoffen wird diese Bande durch die starken  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der konjugierten Doppelbindungssysteme überdeckt, deren Anregungszustände Kohlenstoffradikale entsprechen, die Sauerstoffmoleküle an die Umgebung übertragen können.

R. Sureau (Relation entre constitution, couleur et solidité à la lumière dans la série des colorants indazoliques basiques) besprach die färberischen Eigenschaften von Indazolfarbstoffen, wie



und ihrer 1- bzw. 2-Methyl-Derivate. Diese Farbstoffe sowie ihre 2-Methyl-derivate ziehen infolge ihrer starken Basizität als Salze

auf Polyacrylnitrilfasern auf, während die 1-Methyl-Derivate wesentlich weniger basisch sind und auf der Faser als hellere, freie Base mit anderen Eigenschaften und Lichtechtheiten vorliegen.

U. Guggerli (Zur Bestimmung von relativen Farbstoffstärken auf farbmatischem Wege) sprach über das farbmatische Problem der Bestimmung relativer Farbstärken verschiedener Farbstoffe. Er ging von dem empfindungsangepaßten chromatic-value-System von Adams-Nickerson aus und entwickelte neue, nicht-lineare Transformationsgleichungen für die Normfarbwerte X, Y und Z, wie sie vom Hardy-Spektralphotometer mit einem Integrator direkt geliefert werden. Durch Linearisierungen lassen sich praktisch verwendbare Näherungsverfahren für kleine Farbdifferenzen entwickeln.

Die Grundlagen der Farbmatrik wurden in einem Experimentalvortrag von P. Huber in Zusammenhang mit Demonstrationen von F. Rintelen und R. Wizinger (Farbe als physikalisches, physiologisches und chemisches Phänomen) z. T. auf Grund der Versuche von K. Miescher vorgeführt. Die Experimente wurden in eindrucksvoller Weise mit dem Eidophorverfahren, der farbigen Fernsehgroßprojektion der CIBA, in den Vortragssaal übertragen.

H. Zollinger (Untersuchungen über den Färbemechanismus von Reaktivfarbstoffen) beschäftigte sich mit dem Problem, die kovalente chemische Bindung in den seit 1956 praktisch angewendeten, neuartigen Reaktivfarbstoffen nachzuweisen. Dies gelang durch den Austausch des  $\text{ArSO}_3$ -Restes von Sulfofluorid-Farbstoffen an Cellulose gegen Jodid-Ion beim Behandeln mit Natriumjodid. Dabei werden rund 76 % des auf der Faser vorhandenen Farbstoffes gegen Jod ausgetauscht. Damit ist einerseits gezeigt, daß die Bindung des Farbstoffes zur Cellulose ebenso kovalent ist wie in den bekannten Zuckertosylaten, andererseits daß ein Teil des Farbstoffes (ca. 24 %) an sekundäre OH-Gruppen gebunden ist, die zum Austausch nicht befähigt sind. Für die auffallende Tatsache, daß sich die reaktiven Gruppen dieser Farbstoffe besser mit den OH-Gruppen der Cellulose als mit Wasser umsetzen, diskutierte der Vortragende auf Grund kinetischer Versuche mit Mono- und Dichlortriazin-Reaktivfarbstoffen, daß als erste Stufe vor der chemischen Bindung die Farbstoffe substantiv an die Cellulose adsorbiert werden, wodurch dann die Substitution durch einen Cellulosealkoholat-Sauerstoff leichter erfolgt, als die Reaktion mit einem Hydroxyl-Ion. (VB 370)

### 3. Europäisches Peptid-Symposium

Basel, 5. bis 8. September 1960

Während sich vor 2 Jahren in Prag nur wenige Spezialisten zu einer Aussprache und einem Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der Peptidchemie zusammenfanden, nahmen am diesjährigen 3. Europäischen Peptid-Symposium bereits etwa 100 Chemiker aus europäischen Ländern und Gäste aus Übersee teil. Es wurden mit einer Ausnahme keine größeren Übersichtsvorträge gehalten, sondern in etwa 40 kurzen Referaten vornehmlich technische Fragen der Synthese und Analyse von Peptiden angeschnitten und anschließend ausgiebig diskutiert, insgesamt also eine intensive Arbeitstagung sehr erfreulichen Stils.

Die Knüpfung der Peptidbindung mit Äthoxyacetylen läuft nach J. F. Ahrens, Utrecht, erwartungsgemäß über Äthoxyacetyloxy-äthylen, was durch Isolierung des Intermediärproduktes als Quecksilbersalz nachgewiesen werden konnte. Als Nebenprodukte wurden Aminosäureanhydride isoliert, die in trockenem Zustand stabil sind, in Lösung jedoch z. T. eigenartige Umlagerungen erleiden; z. B. konnte ein sehr stabiler Komplex aus Cbo-Glycin und Cbo-glycyl(Cbo)-glycin isoliert werden, der an die Komplexe der Aminosäuren mit ihren Natriumsalzen erinnert. Aus optisch inaktiven Aminosäuren entstehen nach dem IR-Spektrum offenbar meist die meso-Verbindungen und nicht die Anhydridracemate. Ähnliches wurde von E. Wünsch, München, bei der Diketopiperazinbildung beobachtet, ebenso von R. Schwyzler, Zürich und Basel, bei der Cyclisierung von  $\alpha$ -Peptiden zu höheren Ringen. — Die aktivierten Ester von Trifluoracetylaminosäuren lassen sich nach F. Weygand, München, mit Aminosäuren in Eisessig ohne Racemisierung kuppeln, wobei ein rückgewinnbarer Überschuss an Ester die Acetylierung hintanhält. An Hand von Versuchen zur Tyrocidin-A-Synthese wies R. Schwyzler auf die vorteilhafte Verwendung von tert.-Butoxy-carbonylhydrazin hin. Dieses ist in Trifluoressigsäure leicht löslich und spaltet darin selektiv die Butoxy-carbonylgruppe ab, wonach sofort weiter zum Azid umgesetzt werden kann. G. W. Anderson (z. Zt. Basel) verwendete zur Synthese des Ileu-Hypertensin-1-amids mit Vorteil N,N'-Carbonyldiimidazol als Kondensationsmittel, wobei in Dimethylformamid bei  $-10^\circ\text{C}$  keine Racemisierung beobachtet wurde. In wäßrigen Pufferlösungen können auch Aminosäuresalze statt der Ester umgesetzt werden. J. Rudinger, Prag, erwähnte den bei  $-70^\circ\text{C}$  aus

Dimethylformamid und Phosgen entstehenden Komplex  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}=\text{CCl}]^+\text{Cl}^-$  als Kondensationsreagenz, das allerdings nicht sicher ohne Racemisierung wirke. P.-A. Jaquenoud, Basel, demonstrierte an Hand der Bradykinin-Synthese die besonders zur Synthese von prolinhaltigen Peptiden günstige Verwendung von o-Nitrophenylestern zusammen mit freien Aminosäuren in wäßrigem Medium bei konstant gehaltenem pH.

Tert.-Butylester zeichnen sich nach G. W. Anderson oft durch bessere Kristallisationsfähigkeit aus, zeigen wenig Neigung zur Diketopiperazinbildung, sind mit Säure leicht spaltbar und relativ stabil gegen Alkali; letzteres ist interessant für die Abspaltung des Trifluoracetylrestes und für die Hydrazinspaltung der Phthalylgruppe. Eingeführt werden kann die tert.-Butylgruppe durch Umsatz der Säuren mit Isobutylen in Gegenwart von  $\text{H}^+$ -Ionen oder nach E. Taschner, Danzig, durch Umesterung mit tert.-Butylacetat. Taschner verwendete den tert.-Butylester der Tosylpyroglutaminsäure zu einer neuen Glutathion-Synthese. Als weitere Schutzgruppe verwendet W. K. Antonoff, Moskau, den Phthaloylmethylhalbester, der mit Hydrazin schon bei  $0^\circ\text{C}$  in Alkohol leicht abgespalten wird. L. Birkofer, Köln, macht auf die Verwendbarkeit von Trialkylsilylresten als Schutzgruppen für SH,  $\text{NH}_2$  und OH aufmerksam, wobei allerdings Wasser völlig ausgeschlossen werden muß. Trifluoressigsäure empfahl R. Schwyzler zur Abspaltung der tert.-Butoxybenzyl-Gruppe; nach F. Weygand wird mit dem gleichen Mittel p-Methoxybenzoxycarbonyl selektiv neben Benzylester gespalten. I. Photaki, Athen, berichtete über den Schutz der SH-Gruppe durch den Benzhydrylrest, der in seinen Eigenschaften zwischen dem Benzyl- und dem Tritylrest steht. Ferner empfahl sie das aus Cystein mit Benzaldehyd und nachträglicher N-Formylierung entstehende Thiazol, das in guter Ausbeute erhältlich ist, zur Synthese von Cysteinyl-Verbindungen. G. T. Young, Oxford, verwendete bei der Synthese von Arginin-Vasopressin-Peptiden die Benzylthiomethyl-Gruppe zum Schutz des SH; die Nitrogruppe der Nitroarginyl-Peptide konnte er zum Schluß der Synthese durch elektrolytische Reduktion an der Quecksilberkathode abspalten. Es war also nicht nötig, sie wie sonst vor Einführung in S-haltige Verbindungen durch katalytische Hydrogenolyse zu beseitigen.