

pelt so schnell oxydiert wird. In Dimethylformamid-Lösung wird 2.3-Butandithiol ca. 61 mal so schnell oxydiert wie 2.6-Heptandithiol. Das verseifte Polymere aus Vinylthioacetat wird etwa viermal so schnell oxydiert wie 2.3-Butandithiol. Das deutet darauf hin, daß die Geschwindigkeitserhöhung nicht nur auf die Nachbarschaft der Thiol-Gruppen zurückzuführen ist, sondern daß auch eine Nachbargruppenbeteiligung durch Schwefel vorliegt.

Glutaraldehyd läßt sich thermisch und kationisch zu einem löslichen, thermisch instabilen Polymeren polymerisieren. Auf Grund der Löslichkeit und des Fehlens einer Carbonyl-Absorption im IR-Spektrum wurde eine cyclische Struktur vorgeschlagen. Es ist zu erwarten, daß die thermische Stabilität des Polymeren durch den Einbau sperriger Gruppen erhöht werden kann.

$\alpha(-)\beta$ -Methyl- ϵ -caprolactam konnte dargestellt und unterhalb des Schmelzpunktes in guter Ausbeute polymerisiert werden, wobei Spuren Wasser als Katalysator dienen. Der Schmelzpunkt des optisch aktiven Polymeren lag etwa 100 °C höher als der des analogen racemischen Polymeren und etwas höher als der von Poly- ϵ -caprolactam.

An Lösungen von Poly- $\alpha(-)\beta$ -methyl- ϵ -caprolactam wurden die spezifische Drehung und die optische Rotationsdispersion bestimmt. Die Konformation ließ sich aus der optischen Rotationsdispersion des Polymeren in Chloroform-Kresol-Gemischen bei vier Wellenlängen ermitteln. Die Meßwerte folgten der *Drude*-Gleichung für alle Lösungsmittelzusammensetzungen, woraus hervorgeht, daß in der Lösung keine Helices vorhanden sind.

Die Rotationsdispersionskurven ergaben, daß die Amidcarbonylgruppe der optisch aktive Chromophor ist. Somit lassen sich Wasserstoffbrücken-Effekte an Hand der Änderung der optischen Aktivität untersuchen. Die spezifische Drehung erreicht bei 33 Vol.-% Kresol im Chloroform-Kresol-Gemisch ein Maximum. Dieses Maximum wurde so gedeutet, daß die Wasserstoffbrücken-Bindungen bei steigender Chloroform-Zugabe bis zum Maximum zunehmen, worauf bei kleineren Kresol-Konzentrationen eine Desolvatisierung folgt.

Die Änderung der Wasserstoffbrücken-Bindung in diesem System wurde durch zwei Gleichgewichtskonstanten beschrieben: erstens einem Gleichgewicht zwischen wasserstoffbrücken-gebundenen Kresol-Aggregaten und Kresol, und zweitens einem Gleichgewicht zwischen intramolekular wasserstoff-gebundenen Carbonyl-Gruppen ($C=O-HN$) und Carbonyl-Gruppen, die intermolekular durch Wasserstoffbrücken an monomeres Kresol gebunden sind ($C=O-HO$). Es wurden Gleichungen entwickelt, die die Konzentrationen der beiden Typen von Carbonyl-Wasserstoff-Bindungen als Funktion ihrer individuellen spezifischen Drehungen ausdrücken.

Um zu beweisen, daß die spezifische Drehung völlig den Amidcarbonyl-Chromophoren zuzuschreiben ist, wurde das niedermolekulare Analogon des Polymeren, (1)-6-Acetamido-3-N-dimethylhexan-amid, dargestellt. Die optische Drehung der Modellverbindung in Chloroform-Kresol-Gemischen entspricht der für das Polymere beobachteten Drehung. Dies zeigt, daß jede Monomer-Einheit des Polymeren bezüglich der optischen Aktivität unabhängig wirkt.

[VB 610]

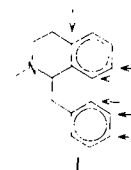
Oxydative Kondensationen in der Alkaloid-Biosynthese

B. Franck, Göttingen (nach Arbeiten mit G. Blaschke, G. Schlingloff und H.-G. Reinhardt)

Organisch-chemisches Kolloquium der Universität Münster, am 28. Juni 1962

Oxydative Kondensationen hydroxylierter Phenylreste sind neben der Mannich-Kondensation an der Biosynthese zahlreicher Alkaloide beteiligt. Es wurde beschrieben, wie 130 Benzyl-tetrahydroisochinolin-, 60 Amaryllidaceen-, 14 Erythrina- und 13 Colchicin-Alkaloide in der Pflanzenzelle durch oxydative Kondensation einfacher phenolischer Vorstufen

entstehen können. Besonders vielseitig ist die Rolle der oxydativen Kondensation bei den Benzyl-tetrahydroisochinolin-Alkaloiden, deren 16 bisher bekannte Grundgerüste sich von I

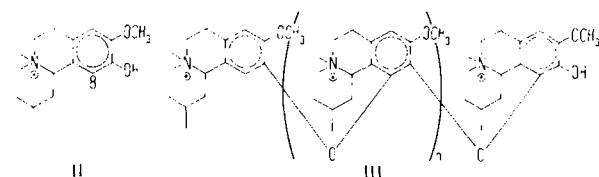


durch intra- oder dimolekulare Kondensation an den sechs gekennzeichneten Positionen ableiten. Oxydation von 18 Benzyl- und Alkyl-tetrahydroisochinolin mit systematisch abgestufter Oxydierbarkeit unter verschiedenen Bedingungen ergab:

1. Sekundäre, tertiäre und N-acylierte Basen vom Typ I werden schon unter milden Bedingungen über Carbinolamine zu Isochinolin-Derivaten dehydriert. Dieser im Sinne einer biogenese-ähnlichen Kondensation unerwünschte Oxydationsverlauf trat bei quartären Basen nicht ein.

2. Phenylkerne quartärer Benzyl-tetrahydroisochinoline lassen sich in guter Ausbeute mit Kalium-eisen(III)-cyanid oder Eisen(III)-chlorid oxydativ kondensieren, sofern sie eine o-Dihydroxy- oder o-Methoxyphenol-Gruppierung enthalten. Dabei hängt es von der sterischen Zugänglichkeit der Radikalstellen ab, ob das aus dem Phenolat-Anion gebildete mesomere Radikal am Phenolsauerstoff oder in o- bzw. p-Stellung dazu kondensiert. Sterisch gehinderte C-Radikalstellen, wie z. B. C-8 von II kondensieren bevorzugt mit Aroxylradikalen zu Diphenyläthern. Ebenso erfolgt auch die Kondensation bei der Biosynthese.

Diese Befunde ermöglichen einfache biogenese-ähnliche Synthesen zahlreicher Alkaloide, und Vortr. konnten so Aporphin- sowie Bisbenzyl-tetrahydroisochinolin-Alkaloide mit



guter Ausbeute darstellen [1]. Oxydation von N,N-Dimethyl-1-isobutyl-6-methoxy-7-hydroxy-isochinolinium-jodid (II) ergab neben höhermolekularen Verbindungen III das dimere Kondensationsprodukt III ($n = O$), dessen Struktur dem Cactus-Alkaloid Pilocerin (III, $n = O$, $>N-CH_3$ statt $>N^+(CH_3)_2$) [2] entspricht. Es erscheint möglich, daß quartäre Basen auch in der Pflanzenzelle als Synthesevorstufen dienen.

[VB 612]

Endgruppenbestimmung an Polymeren mit Farbreaktionen

S. R. Palit, Calcutta (Indien)

Chemisches Kolloquium der Technischen Hochschule Stuttgart, am 17. Juli 1962.

Eine neue Arbeitstechnik gestattet es, kleine Mengen organischer Verbindungen mit funktionellen Gruppen bis herab zur Größenordnung von 1 ppm durch Farbreaktionen qualitativ oder quantitativ nachzuweisen. Man bestimmt entweder, (a) wie sich der Verteilungskoeffizient eines Farbstoffes zwischen zwei flüssigen Phasen ändert, wenn man einer Phase

[1] B. Franck, G. Blaschke u. G. Schlingloff, Tetrahedron Letters 1962, 439

[2] C. Djerassi, S. K. Figdor, J. M. Bobbit u. F. X. Markley, J. Amer. chem. Soc. 78, 3862 (1956).

eine Spur der zu bestimmenden Verbindung zusetzt („Farbstoffverteilungs-Test“), oder (b) die Änderung des Farbtons einer Farbstoff-Lösung in einem organischen Lösungsmittel beim Zusatz von Salzen oder Verbindungen mit sauren oder basischen Gruppen („dye interaction test“).

Während Verfahren (a) [1] nur einen qualitativen Nachweis gestattet, da sich die zu untersuchende Verbindung möglicherweise an der Phasengrenzfläche ansammelt, kann Verfahren (b) auch zu quantitativen photometrischen Bestimmungen dienen. Man stellt beispielsweise eine wäßrige Methylviolett-Lösung vom $pH = 7$ bis 12 her und extrahiert sie mit Benzol. Der benzolische Auszug ist gelb bis braun und reagiert sehr empfindlich auf kleinste Mengen an sauren Gruppen (z. B. $COOH$, $-SO_3H$, $-SO_3H$) unter Violett-färbung. Ähnlich können andere Farbstoffe, z. B. Rhodamin 6 Gx, verwendet werden. Basenempfindliche Farbstoffe, wie Eosin H und Eosin sauer L Neu, wurden zur Bestimmung von basischen Gruppen, z. B. Aminen, bei $pH = 4$ bis 5 vorgeschlagen.

Anwendungsbeispiele, besonders aus der makromolekularen Chemie, wurden erwähnt. So vor allem die Bestimmung von Endgruppen zur Aufklärung von Start-, Abbruch- und Übertragungsreaktionen bei der Polymerisation, zur Ermittlung des Molekulargewichtes sowie zur exakten Bestimmung der Copolymerisationsparameter.

[VB 625]

Neues Verfahren zur Bestimmung der Acidität sehr starker Säuren

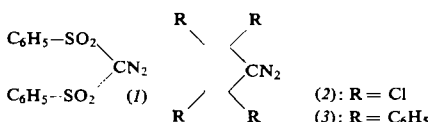
F. Klages, München

(mitbearbeitet von K. Bott und P. Hegenberg)

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden,

am 20. Juli 1962 in Freiburg/Brsg.

Um den Einfluß von H-Brücken auf die Acidität von Säuren zu verfolgen, wurde versucht, die Geschwindigkeit der Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen mit Säuren in Äthylchlorid zur Aciditätsbestimmung auszuwerten. Als Diazoverbindungen wurden Bis-(phenylsulfonyl)-diazomethan (1), Tetrachlor-diazocyclopentadien (2) und Tetraphenyl-diazocyclopentadien (3) verwendet, die eine unterschiedliche Säureempfindlichkeit aufweisen:



Die Zersetzungsreaktion verlief bei genügendem Säureüberschuß stets pseudomonomolekular und gestattete die Bestimmung konzentrationsunabhängiger Geschwindigkeitskonstanten (k , in Tabelle 1 in Form ihrer negativen Logarithmen als p_k angegeben), die einen gewissen Ausdruck für die

Tabelle 1. Aciditätswerte

	p_k (bei 25 °C) \approx p_{K_s} (bei 25 °C)
Chlorsulfonsäure	- 11,27
$[\text{R}_2\text{OH}]^+\text{SbCl}_6^-$	-10,50
Perchlorsäure	- 10,08
Methyl-schwefelsäure	- 7,76
p-Toluolsulfonsäure	- 5,48
$[\text{R}_2\text{OH}\cdots\text{OR}_2]^+\text{SbCl}_6^-$	- 4,70
Trifluoressigsäure	- 2,51
Trichloressigsäure	- 1,40
Pikrinsäure	+ 0,52
Monochloressigsäure	+ 1,54

Acidität der betreffenden Säure darstellen. Da sich die Empfindlichkeitsbereiche der drei Diazokörper überschneiden und die mit ihnen gemessenen k -Werte dadurch in eine Beziehung zueinander gebracht werden können, war die Auf-

[1] S. R. Palit et al. Makromolekulare Chem. 36, 89 (1959); 38, 96 (1960); J. Polymer Sci. 50, 45 (1961).

stellung einer lückenlosen Aciditätsreihe über den Bereich von nahezu 13 p_k -Einheiten (bis zur Chlorsulfonsäure) möglich. Beim Vergleich mit der aus Säure-Base-Gleichgewichten ermittelten „normalen“ Aciditätsreihe ergab sich, daß die dort gebräuchlichen p_{K_s} -Einheiten mit den von uns gefundenen p_k -Einheiten zumindest in 1. Näherung gleichgesetzt werden können und daß die für (3) ermittelten p_k -Werte bei 25 °C (zufällig) numerisch nahezu gleich den gebräuchlichen p_{K_s} -Werten in Wasser sind. Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Werten lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: 1. Das nicht durch H-Brücken stabilisierte R_2OH^+ -Ion mit einem p_k -Wert von -10,50 gehört zu den stärksten Säuren. 2. Der Aciditätsabfall bei H-Brückenbildung beträgt etwa 6 p_k -Einheiten pro H-Brücke, was in Anbetracht der Bildungsenergie von etwa 8 kcal/Mol für die H-Brücken stark saurer Substanzen den Erwartungen entspricht. 3. Die nicht zur Bildung von Doppelmolekülen neigenden starken Säuren (ab p-Toluolsulfonsäure) sind in wäßriger Lösung infolge Hydratbildung wesentlich weniger sauer als in Äthylchlorid. 4. Die außerordentlich große Acidität des R_2OH^+ -Ions erklärt zwanglos das ungewöhnlich große Acylierungsvermögen ihrer Ester, der Trialkyloxonium-Ionen.

[VB 628]

Zur Chemie hochgliedriger Ringamide

M. Rothe, Mainz

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen,

am 1. Juli 1962 in Elberfeld

Die Bedeutung hochgliedriger Ringamide in der Peptidchemie und der makromolekularen Chemie wurde an Hand neuer Arbeiten [1] diskutiert. Nach der Methode der aktiven Ester (mit Thiophenol, p- und o-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol) und der mit Phosphorigsäure-Derivaten [2] wurden weitere Cyclo-hexapeptide (Tab. 1) und Cyclo-oligoamide (Tab. 2 und 3) mit 8 bis 63 Ringatomen nach dem Verdünnungsprinzip synthetisiert. Cycloamide mit 8 bis 10 Ringatomen, z. B. cyclo-Di- β -alanyl (I) und cyclo-Di- γ -aminobutyryl (II), müssen in 10^{-4} -molarer Lösung gewonnen werden, da sonst zwei Moleküle zuerst linear zusammentreten und dann zu den doppelt so großen Cyclo-tetraamiden cyclisieren.

Tab. 1. Cyclo-hexapeptide

(c = cyclo)	Fp (Zers.)
c-(Gly-DL-Leu-Gly) ₂	310 °
c-[Gly-Gly-(S-Bz)-L-Cys] ₂	296 °
c-(Gly-Gly-L-Tyr) ₂	324 °
c-[L-Tyr-Gly-(S-Bz)-L-Cys] ₂	281 °
c-[Gly-L-Ala-(S-Bz)-L-Cys] ₂	270 °
c-(β -Ala-Gly-Gly) ₂	360 °
c-(Gly- β -Ala- β -Ala) ₂	360 °
c-(β -Ala-Gly-(S-Bz)-L-Cys) ₂	308 °
c-[β -Ala- β -Ala-(S-Bz)-L-Cys] ₂	300 °

Tab. 2. Cyclo-diamide von

	Fp
Glycin	310 °
β -Alanin	299 °
γ -Amino-buttersäure	283 °
δ -Amino-valeriansäure	296 °
ϵ -Amino-capronsäure (III)	348 °
ω -Amino-önanthsäure	237 °
ω -Amino-caprylsäure	277 °
ω -Amino-pelargonsäure	201 °
ω -Amino-caprinsäure	230 °
ω -Amino-undecansäure	189 °

Tab. 3. Höhere Ringamide

(c = cyclo)	Fp
c-Tri- β -alanyl	> 360 °
c-Tetra- β -alanyl	> 360 °
c-Tri- γ -aminobutyryl	243 °
c-Tetra- γ -aminobutyryl	255 °
c-Hexa- γ -aminobutyryl	295 °

[1] mit W. Damerau, G. Eppert, R. Hoffbach, D. Jakubke, G. Reinisch u. I. Rothe.

[2] M. Rothe, I. Rothe, H. Brünig u. K. D. Schwenke, Angew. Chem. 71, 700 (1959).