

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

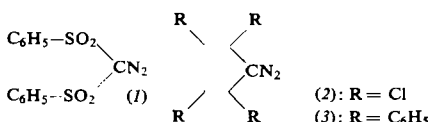
F. Klages, München

(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).

α - und ω -Aminoacyl-lactame werden aus den Cbo-amino-säurechloriden und Caprolactam bzw. Pyrrolidin mit tert. Amin in Äther oder Tetrahydrofuran und Abspaltung des Cbo-Restes mit HBr/Eisessig oder H_2/Pd in salzsaurer Lösung erhalten. N-(ϵ -Aminocaproyl)-caprolactam liefert unter innermolekularer Aminolyse 2 Mol Caprolactam und kein Cyclo-diamid; N-Glycyl-caprolactam gibt unter Wasserabspaltung 5-Oxo-1.2-pentamethylen-imidazolin [3].

I zeigt wie Glycinanhydrid im IR-Spektrum keine Amid-II-Bande im Gegensatz zu den größeren Cyclo-diamiden. Daraus und aus seiner leichten Hydrolysierbarkeit ergibt sich die cis-Konfiguration der Amidgruppen. Die „Sprungstelle“ zu den trans-Amiden liegt also wie bei den Lactamen [4] zwischen 8- und 10-Ring (II). Die Schmelzpunktsregelmäßigkeiten der ringhomologen Cyclo-diamide (Tab. 2) wurden erörtert (kompakter Bau, intermolekulare H-Brücken bei III, höhere Werte bei ungerader Zahl an CH_2 -Gruppen); bei polymerhomologen Ringamiden der Aminobuttersäure und Aminocaprinsäure bis zu den Hexameren schmelzen die geradgliedrigen Ringe höher als die benachbarten ungeradgliedrigen.

Aus Nylon 7, 8 und 9 wurden die entsprechenden Cyclo-diamide durch Methanol-Extraktion und Vakuumsublimation in ca. 1-proz. Ausb. isoliert. Die polymerhomologen Reihen der Cyclo-mono- bis -nonaamide von Nylon 6 und der Cyclo-mono-bis-tetraamide von Nylon 66 lassen sich chromatographisch in einem neuen Gemisch aus Essigester/Aceton/Wasser auftrennen.

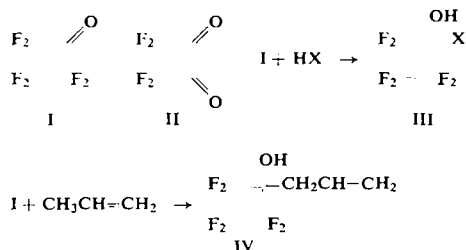
Chromatographisch wurden bei 260°C unter Feuchtigkeitsschluß folgende reversible Umamidierungen zwischen Ringamiden der ϵ -Aminocaprinsäure nachgewiesen: 1. Herausspaltung von Caprolactam unter Bildung des nächst niederen Ringamids, 2. Addition zum doppelt so großen Ringamid. Solche Reaktionen spielen bei der Caprolactam-Polymerisation wegen ihrer geringen Geschwindigkeit jedoch kaum eine Rolle. [VB 619]

Perfluor-cyclobutanone

D. C. England, Wilmington, Del. (USA)

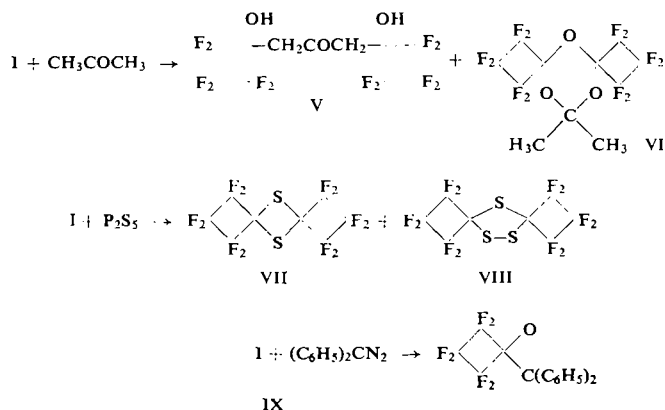
Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Marburg/L. und Marburger Chemische Gesellschaft, am 7. Juli 1962

Die Ketone I (schwach gelb, C=O-Frequenz bei 5,4 μ) und II (blau) [5] zeigen ungewöhnliche Reaktionen, die auf eine extreme Polarisierung der Carbonylgruppe zurückgehen. I lagert Halogenwasserstoffe zu destillierbaren α -Halogenalkoholen (III) an [6] und geht zahlreiche elektrophile Substitutionen ein, z. B. mit Propylen zu IV. Benzol wird bei Zimmertemperatur in Gegenwart von $AlCl_3$ substituiert; Aromaten mit elektronenliefernden Substituenten (Toluol, Anisol) benötigen keinen Katalysator.

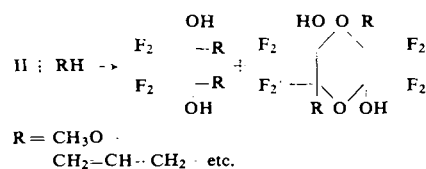


Mit Aceton bildet sich neben dem Substitutionsprodukt V das gemischte Trioxan VI. Die Umwandlung von I in das entsprechende Thioketon mit P_2S_5 gelang nicht, statt dessen

entstanden die Sulfide VII und VIII. Mit Diazoverbindungen (auch solchen, die mit normalen Ketonen nicht reagieren, z. B. Diphenyldiazomethan) liefert I Epoxyde (z. B. IX).



Die Struktur von II wird durch Spaltung zu $HCF_2 - CF_2 - CO_2H$ belegt. Die langwellige Absorption von II (λ_{max} um 650 m μ , $\epsilon = 12$) erklärt sich wahrscheinlich durch die erzwungene cis-Anordnung der Carbonylgruppen. Die Reaktionen von II entsprechen denen von I, jedoch entstehen häufig 1,4-Dioxane als Nebenprodukte:



[VB 622]

Kinetik von Reaktionen des dreiwertigen Chroms

R. E. Hamm, Salt Lake City/USA

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, Stuttgart, am 12. Juli 1962

Vortr. diskutierte die Kinetik von Reaktionen des Dioxalato-diaquo-chromat(III)-Ions, das nach Untersuchungen von Werner [1] in einer cis- und einer trans-Form existiert. Läßt man eine wäßrige Lösung langsam auskristallisieren, so erhält man normalerweise die trans-Form, und zwar deshalb, weil diese weniger löslich ist. Primär ist jedoch in der Lösung die cis-Form vorhanden, wie man zeigen kann, wenn man die wäßrige Lösung in Alkohol eingießt. Läßt man die cis-Form mit einem Mol Hydroxyl-Ionen pro Mol reagieren, so erhält man Dioxalato-hydroxo-aquo-chromat(III), welches unter Ausbildung einer Diol-Bindung ein dimeres Ion ergibt. Die Kinetik dieser Dimerisation wurde spektralphotometrisch untersucht. Die Meßdaten lassen sich am besten durch folgenden Mechanismus deuten: Ein Wasser-Molekül dissoziiert aus dem Komplex ab, und die fünfbindige Zwischenstufe reagiert unter Ausbildung einer ol-Bindung mit einem zweiten Molekül [2]. Der angenommene Mechanismus erklärt alle Meßdaten einschließlich der beobachteten Induktionsperiode.

Auch die trans-cis-Isomerisierung des Dioxalato-diaquo-chromat(III)-Ions wurde kinetisch untersucht. Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung bezüglich des Komplex-Ions und ist zwischen $pH = 2$ und $pH = 7$ vom pH unabhängig [3]. Eine Berechnung der Energie, die zur Erreichung der möglichen Übergangszustände in diesem Molekül benötigt wird, zeigt, daß als Übergangszustand wahrscheinlich eine trigonale

- [3] S. Petersen u. E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. 623, 166 (1959).
 [4] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957).
 [5] D. C. England, J. Amer. chem. Soc. 83, 2205 (1961).
 [6] S. Andreades u. D. C. England, J. Amer. chem. Soc. 83, 4670 (1961).

- [1] A. Werner, Liebigs Ann. Chem. 406, 261 (1914).
 [2] D. M. Grant u. R. E. Hamm, J. Amer. chem. Soc. 78, 3006 (1956).
 [3] R. E. Hamm, J. Amer. chem. Soc. 75, 609 (1953).