

eine Spur der zu bestimmenden Verbindung zusetzt („Farbstoffverteilungs-Test“), oder (b) die Änderung des Farbtöns einer Farbstoff-Lösung in einem organischen Lösungsmittel beim Zusatz von Salzen oder Verbindungen mit saueren 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.  $\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_4\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) unter Violettfärbung. 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.

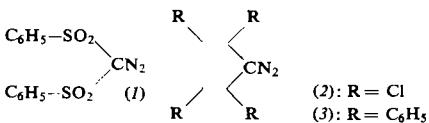
[VB 625]

### 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/Brsq.

Um den Einfluß von H-Brücken auf die Acidität von Säuren zu verfolgen, wurde versucht, die Geschwindigkeit der Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen mit Säuren in Äthylenchlorid 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) ≈	$p_{k_s}$ (bei 25 °C)
Chlorsulfinsäure	- 11,27	
$[\text{R}_2\text{OH}]^+\text{SbCl}_6^-$	- 10,50	
Perchlorsäure	- 10,08	
Methyl-schwefelsäure	- 7,76	
p-Toluolsulfinsäure	- 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 Chlorsulfinsäure) 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  $\text{R}_2\text{OH}^+$ -Ion mit einem  $p_k$ -Wert von -10,50 gehört zu den stärksten Säuren. 2. Der Aciditätsabfall bei H-Brückebildung 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-Toluolsulfinsäure) sind in wäßriger Lösung infolge Hydratbildung wesentlich weniger sauer als in Äthylenchlorid. 4. Die außerordentlich große Acidität des  $\text{R}_2\text{OH}^+$ -Ions erklärt zwangsläufig 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- $\beta$ -alanyl (I) und cyclo-Di- $\gamma$ -aminobutyryl (II), müssen in 10<sup>-4</sup>-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) <sub>2</sub>	310 °
c-[Gly-Gly-(S-Bz)-L-Cys] <sub>2</sub>	296 °
c-(Gly-Gly-L-Tyr) <sub>2</sub>	324 °
c-[L-Tyr-Gly-(S-Bz)-L-Cys] <sub>2</sub>	281 °
c-[Gly-L-Ala-(S-Bz)-L-Cys] <sub>2</sub>	270 °
c-( $\beta$ -Ala-Gly-Gly) <sub>2</sub>	360 °
c-(Gly- $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala) <sub>2</sub>	360 °
c-[ $\beta$ -Ala-Gly-(S-Bz)-L-Cys] <sub>2</sub>	308 °
c-[ $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala-(S-Bz)-L-Cys] <sub>2</sub>	300 °

Tab. 2. Cyclo-diamide von

	Fp	(c = cyclo)	Fp
Glycin	310 °	c-Tri- $\beta$ -alanyl	> 360 °
$\beta$ -Alanin	299 °	c-Tetra- $\beta$ -alanyl	> 360 °
$\gamma$ -Amino-buttersäure	283 °	c-Tri- $\gamma$ -aminobutyryl	243 °
$\delta$ -Amino-valeriansäure	296 °	c-Tetra- $\gamma$ -aminobutyryl	255 °
$\epsilon$ -Amino-capronsäure (III)	348 °	c-Hexa- $\gamma$ -aminobutyryl	295 °
$\omega$ -Amino- $\alpha$ -nöthansäure	237 °		
$\omega$ -Amino-caprysäure	277 °		
$\omega$ -Amino-pelargonsäure	201 °		
$\omega$ -Amino-caprinsäure	230 °		
$\omega$ -Amino-undecansäure	189 °		

Tab. 3. Höhere Ringamide

	Fp	(c = cyclo)	Fp
Glycin	310 °	c-Tri- $\beta$ -alanyl	> 360 °
$\beta$ -Alanin	299 °	c-Tetra- $\beta$ -alanyl	> 360 °
$\gamma$ -Amino-buttersäure	283 °	c-Tri- $\gamma$ -aminobutyryl	243 °
$\delta$ -Amino-valeriansäure	296 °	c-Tetra- $\gamma$ -aminobutyryl	255 °
$\epsilon$ -Amino-capronsäure (III)	348 °	c-Hexa- $\gamma$ -aminobutyryl	295 °
$\omega$ -Amino- $\alpha$ -nöthansäure	237 °		
$\omega$ -Amino-caprysäure	277 °		
$\omega$ -Amino-pelargonsäure	201 °		
$\omega$ -Amino-caprinsäure	230 °		
$\omega$ -Amino-undecansäure	189 °		

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

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