

## ZUR THEORIE DER $\alpha$ -KETOSÄUREN<sup>a</sup>

### KRYOSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ASSOZIATION ALIPHATISCHER $\alpha$ -KETOSÄUREN UND PHENYLGLYOXYSÄUREN IN BENZOL

A. RINDT und A. SCHELLENBERGER\*

Sektion Biowissenschaften, Fachbereich Biochemie, Chem. Abteilung, der Universität Halle (S), DDR

und

G. OEHME und R. PINSKE

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Fachbereich Komplexkatalyse, Rostock, DDR

(Received in Germany 23 February 1973; Received in UK for publication 4 April 1973)

**Zusammenfassung**—Der Assoziationstyp aliphatischer  $\alpha$ -Ketosäuren, R—CO—COOH, in Benzol ist vom Alkylrest R abhängig. Da dieser Effekt auch in *p*-Alkyl-phenylglyoxylsäuren beobachtet wird, kann er nicht als intramolekulare sterische Wechselwirkung erklärt werden, sondern wird auf unterschiedliches lyophiles Verhalten der gelösten Moleküle zurückgeführt.

**Abstract**—The type of association of aliphatic  $\alpha$ -oxo acids, R—CO—COOH, in benzene depends on the alkyl substituent R. Since this effect has also been observed in *p*-alkyl-phenylglyoxylic acids, it cannot be explained in terms of intramolecular steric interactions but is due to the variation in the lyophilic behaviour of the dissolved molecules.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> haben wir versucht, den Assoziationstyp von  $\alpha$ -Ketosäuren qualitativ zu erfassen und in einem kleinen Konzentrationsbereich, in hochverdünnten Lösungen, auch quantitativ zu beschreiben. Es wurde gezeigt, dass die Säuren auf Grund einer zweiten Protonenacceptorfunktion, der  $\alpha$ -Carbonylgruppe, sehr stark von der bevorzugten Dimer-Assoziation einfacher Carbonsäuren abweichen, denn

1. treten neben den dimeren Formen auch höhere Assoziate auf und.

2. ist die Tendenz zur Entassoziierung im Vergleich zu Carbonsäuren erheblich vergrößert, weil sich Protonenchelate ausbilden können, die mit den intermolekularen Wasserstoffbrückenstrukturen konkurrieren.

Für Brenztraubensäure, Methylbrenztraubensäure und Dimethylbrenztraubensäure wurden infrarotspektroskopisch bei 31°C in Tetrachlorkohlenstofflösungen (0.01—0.0025 m) Monomer-Dimer-Konstanten ermittelt, die bei 20 l/Mol liegen und damit wesentlich kleiner sind als die üblicherweise bei Carbonsäuren festgestellten Werte. Die Aussagefähigkeit solcher Konstanten ist relativ

gering, weil die Dimerassoziierung für  $\alpha$ -Ketosäuren nicht charakteristisch und keinesfalls zur Beschreibung einer grösseren Konzentrationsbereiches geeignet ist.

In der vorliegenden Arbeit werden die nach einer verfeinerten Methode ermittelten kryoskopischen Werte für folgende aliphatische  $\alpha$ -Ketosäuren mitgeteilt und mit bekannten Assoziationsmodellen verglichen: Brenztraubensäure—BTS; Methylbrenztraubensäure—MBTS; Dimethylbrenztraubensäure—DBTS; Trimethylbrenztraubensäure—TBTS; Neopentylglyoxylsäure—NGS. Diese Auswahl wurde nach sterischen Gesichtspunkten getroffen: von Brenztraubensäure zu Neopentylglyoxylsäure nimmt die sterische Abschirmung der  $\alpha$ -Carbonylgruppe durch den Alkylrest zu.

Dies wirkt sich, wie wir wiederholt feststellen konnten, auf die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften sehr stark aus.<sup>2</sup>

Um den möglichen elektronischen Effekt des Alkylrestes vom sterischen zu trennen, haben wir in unsere Untersuchungen folgende Phenylglyoxylsäuren einbezogen: Phenylglyoxylsäure—PGS; *p*-Methylphenylglyoxylsäure—*p*-Me-PGS; *p*-Äthylphenylglyoxylsäure—*p*-Et-PGS; *p*-Isopropylphenylglyoxylsäure—*p*-iProp-PGS; *p*-tert-Butylphenylglyoxylsäure—*p*-t-Bu-PGS.\* Alle Werte, mit Ausnahme der von *p*-Me-PGS, wurden kryoskopisch in Benzol ermittelt, *p*-Me-PGS ist unter

\*XXI. Mitteilung; XX. Mitteilung; Tetrahedron 28, 4113 (1972).

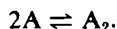
\*In der Folge werden die Abkürzungen der Säuren verwendet.

diesen Bedingungen zu wenig löslich. Deshalb wurde diese Säure zur Vervollständigung des Bildes bei 37° osmometrisch in Benzol vermessen.

#### Auswertung

Der rechnerischen Auswertung von Assoziationsmessungen sind zwei Grenzfälle leicht zugänglich:<sup>3</sup>

1. Es liegt ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und Dimeren vor



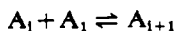
Unter der Voraussetzung, dass sich die Konzentrationen der einzelnen Komponenten proportional der Verdünnung ändern, d.h. die Lösungen hinreichend ideal sind, erhält man nach dem Massenwirkungsgesetz folgenden einfachen Ausdruck für die Assoziationskonstante

$$K_{x12} = \frac{1 - (1/f)}{(2/f - 1)^2 \cdot x_A} \quad (1)$$

Darin sind  $f$  die mittlere Zähligkeit, eine Grösse, die sich unmittelbar aus dem Verhältnis des gemessenen zum wirklichen Molekulargewicht ergibt, und  $x_A$  der Molenbruch des gelösten Stoffes A.

2. Es bilden sich Assoziationsketten, in denen Assoziationskomplexe verschiedener Grösse die gleiche Wahrscheinlichkeit haben.

Die stöchiometrische Voraussetzung für



$$K_{x\infty} = \frac{x_{A1+1}}{x_{A1} \cdot x_{A1}}$$

ist

$$K_{x12} \approx K_{x23} \approx K_{x34} \approx \dots \approx K_{x\infty}.$$

Dafür lässt sich zur Bestimmung von  $K_x$  die Gleichung

$$K_{x\infty} = \frac{f(f-1)}{x_A} \quad (2)$$

ableiten.  $K_{x\infty}$  ist damit eine durch Molekulargewichtsbestimmungen leicht zugängliche Grösse. Ursprünglich wurde diese Gleichung in etwas anderer Form von Kempster und Mecke<sup>4</sup> für spektroskopische Messungen angewendet. Nach Kreuzer<sup>5</sup> lässt sich der spektroskopisch ermittelte Dissoziationsgrad  $\alpha$  in die mittlere Zähligkeit umrechnen.

Es gibt aber nur wenige polare Substanzen, die über einen grösseren Konzentrationsbereich in ihren Assoziationen durch dieses Gesetz zu beschreiben sind. Aus den Abweichungen können nach einer Reihenentwicklung Werte für einige

Multimerisierungskonstanten und so die Verteilung von Dimeren, Trimeren und eventuell Tetrameren im Assoziationsgemisch abgeschätzt werden.<sup>6</sup> Rechnerische Auswertungen komplizierter Systeme setzen Werte über einen grossen Konzentrationsbereich voraus und sind auch dann zum Teil mit grossen Fehlern behaftet. Überschaubarer sind graphische Verfahren, die aber meistens mehr qualitativen als quantitativen Wert haben.

Nach einem Vorschlag von Wachter und Simon<sup>7</sup> kann man für verschiedene Assoziationstypen Nomogramme auf der Grundlage einer von Kreuzer abgeleiteten Beziehung vorausberechnen. Mit den normierten Funktionen  $Y = \theta = 1/f$  und  $X = \log(K \cdot x)$  (oder für  $x$  ein anderes Konzentrationsmass) werden die Messergebnisse in der graphischen Darstellung  $1/f = f(\log x)$  verglichen. An der im Nomogramm gekennzeichneten Stelle  $10^x = 1$  (im Nomogramm 0) kann in der Regel direkt der Wert für  $1/K$  abgelesen werden. Durch die Verteilung der Messergebnisse um die theoretische Kurve lässt sich die Genauigkeit kritisch einschätzen, d.h.  $K$  ergibt sich als ein mittlerer interpolierter Wert.

#### ERGEBNISSE

In Tabelle 1 sind sämtliche Messwerte und die graphisch ermittelten Konstanten zusammengestellt. Soweit es sich um den mit Gleichung 2 beschreibbaren Assoziationstyp handelt (MBTS, DBTS, PGS und p-Me-PGS), sind auch die berechneten Konstanten angeführt.

In den Abb 1 und 2 sind die Messwerte der aliphatischen  $\alpha$ -Ketosäuren in die Nomogramme nach Wachter und Simon eingetragen, in Abb 3 die der Phenylglyoxylsäuren mit Ausnahme von p-Methylphenylglyoxylsäure, die wegen ihrer geringen Löslichkeit bei 37° osmometrisch in Benzol vermessen werden musste und deshalb nicht unmittelbar vergleichbar ist.

Die graphisch ermittelten Assoziationskonstanten stimmen relative gut mit den berechneten überein. Den berechneten durchschnittlichen Assoziationskonstanten ist der aus den Quadraten der Abweichungen ermittelte mittlere Fehler beigefügt (für MBTS  $\pm 2.2\%$ , DBTS  $\pm 3.5\%$ , PGS  $\pm 0.9\%$  und p-Me-PGS  $\pm 3.4\%$ ). Die durch systematische und zufällige Messfehler bedingte Ungenauigkeit von aus Molgewichten bestimmten Assoziationskonstanten ist aber sicher wesentlich höher. Sie wird nach statistischen Berechnungen selbst für präzise Messungen je nach dem Wert von  $f$  auf 11 bis 40% vorausgesagt.<sup>8</sup>

Im Bereich der aliphatischen  $\alpha$ -Ketosäuren besteht ein Zusammenhang zwischen der Grösse des Alkylrestes und der Neigung zur Assoziation: trägt man in einem Diagramm  $f$  über  $x$  auf, erhält man von BTS zu TBTS Kurven abnehmender Steilheit, d.h. die Assoziationsfähigkeit nimmt etwas ab. Zwischen TBTS und NGS sind kaum

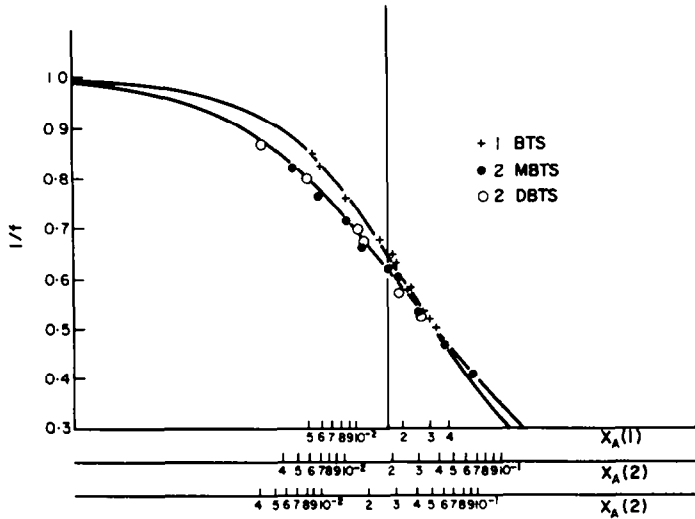


Abb 1. Graphische Ermittlung der Assoziationskonstanten von Brenztraubensäure (BTS), Methylbrenztraubensäure (MBTS) und Dimethylbrenztraubensäure (DBTS) nach Wachter und Simon<sup>7</sup> durch kryoskopische Messungen in Benzol. Kurventyp 1:  $K_{12} = 0.5 K_{\infty}$ . Kurventyp 2: freie Assoziation ( $K_{\infty}$ ).

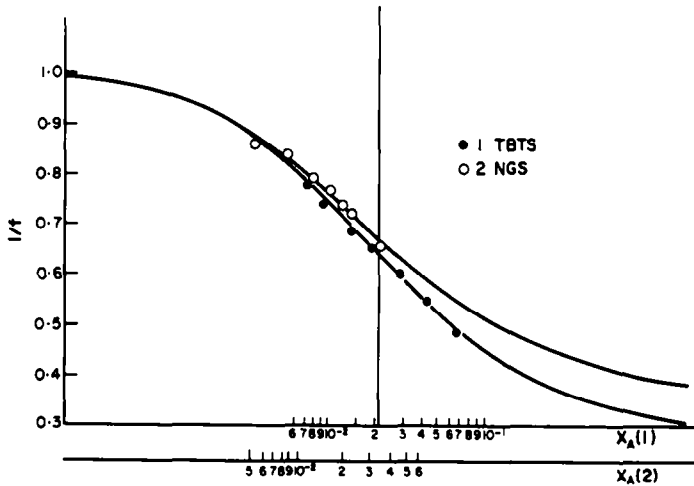


Abb 2. Analoge Darstellung für Trimethylbrenztraubensäure (TBTS) und Neopentylglyoxylsäure (NGS). Kurventyp 1:  $K_{12} = K_{23} = K_{34}$ . Kurventyp 2:  $K_{12} = K_{23}$ .

diskutierbare Unterschiede. Überhaupt ist bei allen Säuren die Differenzierung so gering, dass man nicht von einer signifikanten sterischen Beeinflussung der assoziierenden Gruppen sprechen kann.

Interessanter sind die Unterschiede im Assoziationstyp. BTS zeigt offene Assoziation mit einer von der mittleren Konstante  $K_{x\infty}$  abweichenden Dimerisationskonstante ( $K_{x12} = 31.3$ ,  $K_{x\infty} = 62.5$ ), was bedeutet, dass die höheren Assoziate gegenüber den Dimeren bevorzugt sind. Bei MBTS und DBTS verschwimmen diese Unterschiede, und es ist eine Beschreibung nach dem Mecke-Kempfer-Gesetz möglich (MBTS:  $K_{x\infty} = 52.6$ ; DBTS:  $K_{x\infty}$

37.7). Mit zunehmender Raumbeanspruchung des Alkylrestes werden kleinere Assoziate bevorzugt, für TBTS lassen sich die Assoziationen als Monomer-Dimer-Trimer-Tetramer-Gleichgewicht ( $K_{x12} = K_{x23} = K_{x34} = 47.6$ ) und für NGS als Monomer-Dimer-Trimer-Gleichgewicht ( $K_{x12} = K_{x23} = 30.3$ ) beschreiben.

Ganz ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Alkoholen gemacht. Während die geradkettigen niederen Glieder praktisch freie Assoziation zeigen, bedingt ein stark verzweigter Alkylrest relativ niederzählige Assoziate, z.B. bei tert. Butanol Tetramere<sup>9</sup> und bei 2,2,4-Trimethylpentanol-(3) Dimere.<sup>10</sup>

Tabelle 1

1. *Brenztraubensäure-BTS* (MG: 88·06)

$x_A$	MG gem.	f
0·0053	104	1·18
0·00600	106	1·21
0·00869	116	1·32
0·0142	130	1·48
0·0172	136	1·55
0·0182	139	1·58
0·0219	152	1·73
0·0226	150	1·71
0·0273	166	1·88
0·0297	170	1·93
0·0325	176	2·00

Konstanten (graphisch):  $K_{x_{12}} = 31·3$ ,  $K_{x_{\infty}} = 62·5$  ( $K_{12} = 0·5 K_{\infty}$ )

2. *Methylbrenztraubensäure-MBTS*  
(MG: 102·10)

$x_A$	MG gem.	f	$K_{x_{\infty}}$
0·00481	124	1·22	55·8
0·0069	134	1·31	59·5
0·0105	143	1·40	53·3
0·0133	153	1·50	56·4
0·0199	164	1·61	49·3
0·0223	168	1·65	48·1
0·0315	192	1·88	52·5
0·0447	218	2·14	54·6
0·0670	250	2·45	53·0

Konstante (graphisch):  $K_{x_{\infty}} = 52·6$ ;  $\phi = 53·6 \pm 1·2$

3. *Dimethylbrenztraubensäure-DBTS*  
(MG: 116·12)

$x_A$	MG gem.	f	$K_{x_{\infty}}$
0·00432	134	1·15	43·2
0·0084	145	1·25	37·2
0·0178	166	1·43	34·5
0·0195	172	1·48	36·4
0·032	204	1·76	41·7
0·0458	222	1·91	37·9

Konstante (graphisch):  $37·7$ ;  $\phi = 38·5 \pm 1·4$

4. *Trimethylbrenztraubensäure-TBTS*  
(MG: 130·15)

$x_A$	MG gem.	f
0·00736	167	1·28
0·00935	176	1·35
0·0144	189	1·45
0·0194	198	1·52
0·0295	215	1·65
0·0439	237	1·82
0·0681	266	2·05

Konstanten (graphisch):  $K_{x_{12}} = K_{x_{23}} = K_{x_{34}} = 47·6$

5. *Neopentylglyoxylsäure-NGS* (MG: 144·18)

$x_A$	MG gem.	f
0·00541	167	1·16
0·00852	172	1·19
0·0125	182	1·26
0·0164	188	1·30
0·0199	194	1·35
0·0227	199	1·38
0·0344	220	1·52

Konstanten (graphisch):  $K_{x_{12}} = K_{x_{23}} = 30·3$

6. *Phenylglyoxylsäure-PGS* (MG: 150·14)

$x_A$	MG gem.	f	$K_{x_{\infty}}$
0·00516	186	1·24	57·7
0·00701	199	1·32	60·3
0·00933	210	1·40	60·0
0·0101	212	1·42	59·6
0·0130	229	1·53	62·4
0·0165	238	1·59	56·9
0·0185	251	1·67	60·5
0·0196	255	1·70	60·7
0·0244	267	1·80	59·0
0·0318	290	1·93	56·4
0·0416	323	2·15	59·4

Konstante (graphisch):  $58·5$ ;  $\phi = 59·3 \pm 0·5$

7. *p-Methyl-phenylglyoxylsäure-p-Me-PGS*  
(MG: 164·16)

$x_A$	MG gem.	f	$K_{x_{\infty}}$
0·00502	180	1·10	21·9
0·00516	183	1·11	23·7
0·00600	188	1·15	28·8
0·00614	186	1·13	23·9
0·00650	184	1·12	20·7
0·0103	196	1·19	21·9
0·0149	208	1·27	23·0
0·0193	218	1·33	22·7
0·0231	231	1·41	25·0
0·0274	247	1·50	27·4

Konstante (graphisch):  $25·0$ ;  $\phi = 23·9$  (bei  $37^\circ\text{C}$ )  $\pm 0·8$

8. *p-Äthylphenylglyoxylsäure-p-Et-PGS*  
(MG: 178·19)

$x_A$	MG gem.	f
0·00591	243	1·37
0·00905	260	1·46
0·0112	272	1·53
0·0134	284	1·59
0·0162	296	1·67
0·0238	317	1·78
0·0316	337	1·89
0·0428	356	2·00

Konstanten (graphisch):  $K_{x_{12}} = 50$ ,  $K_{x_{23}} = 250$  ( $K_{12} = 0·2 K_{23}$ )

Tabelle 1. (Fortsetzung)

9. *p*-Isopropylphenylglyoxylsäure-*p*-iProp-PGS (MG: 192.22)

$x_A$	MG gem.	f
0.00496	256	1.33
0.00704	270	1.40
0.00724	276	1.43
0.0120	301	1.57
0.0270	344	1.79
0.0360	366	1.90

Konstanten (graphisch):  $K_{x_{12}} = 111$ ,  $K_{x_{23}} = 111$  ( $K_{12} = K_{23}$ )

10. *p*-*t*-Butylphenylglyoxylsäure-*p*-tBu-PGS (MG: 206.24)

$x_A$	MG gem.	f
0.00473	281	1.36
0.00753	300	1.45
0.00832	305	1.48
0.0125	325	1.57
0.0220	352	1.71
0.0259	357	1.73
0.0345	379	1.84
0.0475	399	1.94

Konstanten (graphisch):  $K_{x_{12}} = 152$ ,  $K_{x_{23}} = 76$  ( $K_{12} = 2 \cdot K_{23}$ )

Es ist naheliegend anzunehmen, dass die sterische Beeinflussung der Assoziation auf einer direkten Wechselwirkung mit den assoziierenden Gruppen beruht. Dem widersprechen aber die

Ergebnisse, die an substituierten Phenylglyoxylsäuren ermittelt wurden, denn obwohl hier die Alkylgruppen durch Phenylkerne vom Carbonyl-Carboxyl-System getrennt sind, finden wir von Phenylglyoxylsäure zu *p*-tert. Butylglyoxylsäure einen analogen Gang. PGS folgt im vermessenen Bereich dem Mecke-Kempter-Gesetz ( $K_{x_{\infty}} = 58.5$ ), nach dem sich auch die Messungen an *p*-Me-PGS ( $K_{x_{\infty}} = 25.0$  bei  $37^\circ$ ) beschreiben lassen.

Die mit grösseren Resten substituierten Säuren bilden nur noch Dimere und Trimere, wobei bei zunehmender Grösse des Restes Dimere bevorzugt werden (*p*-Et-PGS:  $K_{x_{12}} = 50$ ,  $K_{x_{23}} = 250$ ; *p*-iProp-PGS:  $K_{x_{12}} = K_{x_{23}} = 111$ ; *p*-t-Bu-PGS:  $K_{x_{12}} = 152$ ,  $K_{x_{23}} = 76$ ).

Für die Bildung von Überstrukturen in Lösung genügt es also nicht, nur die funktionsausübende polare Gruppierung und ihre unmittelbare Umgebung zu betrachten, sondern das Molekül ist als Ganzes wirksam. Wir müssen in unserem System die Wechselwirkung der gelösten Moleküle untereinander und die Wechselwirkung dieser Moleküle mit dem Lösungsmittel Benzol berücksichtigen, die stark von Alkylresten im Molekül abhängig sein kann. Es ist durchaus vorstellbar, dass tertiäre Butylreste in  $\alpha$ -Ketosäuren untereinander als kontaktgebende Gruppen wirken und neben der Assoziation polarer Gruppen auch eine (schwächere) Assoziation unpolarer Gruppen existiert. Die auffälligen Änderungen im Assoziationsstyp der homologen  $\alpha$ -Ketosäuren würden sich damit als unterschiedliche Lyophilie bzw. Lyophobie der gelösten Moleküle erklären lassen. Im Zusammenhang mit einer biochemischen

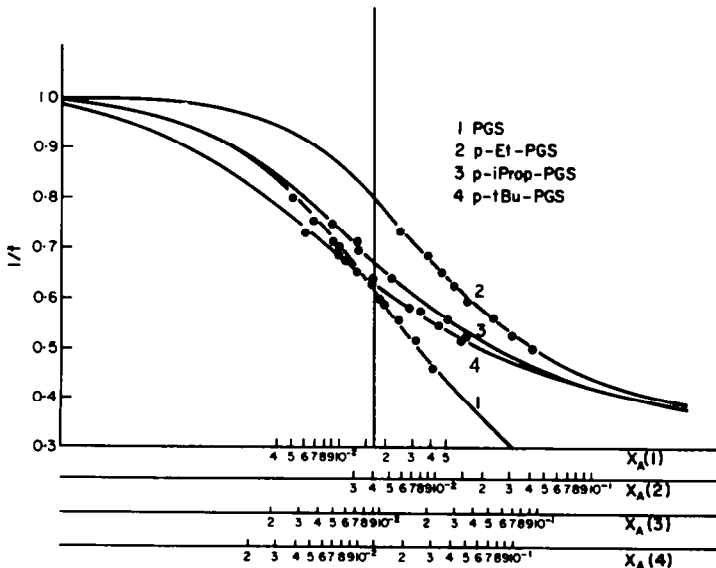


Abb 3. Analoge Darstellung für Phenylglyoxylsäure (PGS), *p*-Äthylphenylglyoxylsäure (*p*-Et-PGS), *p*-Isopropylphenylglyoxylsäure (*p*-iProp-PGS) und *p*-*t*-Butylphenylglyoxylsäure (*p*-tBu-PGS). Kurventyp 1: freie Association ( $K_{\infty}$ ). Kurventyp 2:  $K_{12} = 0.2 K_{23}$ . Kurventyp 3:  $K_{12} = K_{23}$ . Kurventyp 4:  $K_{12} = 2 \cdot K_{23}$ .

Fragestellung ist diese Vorstellung von Sage und Singer diskutiert worden.<sup>11</sup>

Es scheint aber, dass kaum systematische Arbeiten über den Einfluss von Alkylgruppen auf die Assoziation in unpolaren Lösungsmitteln vorliegen, während für wässrige Lösungen ein gut geprüftes Konzept hydrophober Wechselwirkungen vorliegt.<sup>12</sup> Während hydrophobe Wechselwirkungen allerdings entropische Ursachen haben und auf einer Strukturbeeinflussung des (speziellen) Lösungsmittels Wasser beruhen, können lyophile und lyophobe Effekte in unpolaren Lösungsmitteln auf Enthalpieänderungen zurückgeführt werden.

Herrn Dr. Fischer, Universität Halle, sind wir für die Überlassung von *p*-Methylphenylglyoxylsäure und Methylbrenztraubensäure zu Dank verpflichtet.

Auch Herrn Dr. Vollhard, AdW Berlin, sei für fördernde Hinweise gedankt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

**Substanzen:** Über die Darstellung, Reinigung und wichtigsten Eigenschaften gibt die folgende Tabelle Auskunft. Bis auf *p*-Isopropylphenylglyoxylsäure sind die Verbindungen bereits an anderer Stelle beschrieben. Die Reinheitskontrolle erfolgte durch IR-Spektrum, Titration gegen 0.1 n NaOH und C—H-Analyse. Bis auf  $\alpha$ -Ketobuttersäure, die besonders leicht kondensiert, konnte für alle Säuren ein Gehalt über 99% ermittelt werden.

Da *p*-Isopropylphenylglyoxylsäure in ihren Eigenschaften ziemlich stark von Alkylphenylglyoxylsäuren abweicht, wurde der Ester nach zwei Verfahren dargestellt:

1. Friedel-Crafts-Reaktion von Cumol mit Äthoxalylchlorid in Gegenwart von  $AlCl_3$  und Verseifung des *p*-Isopropylphenylglyoxylsäureäthylesters mit 2 n NaOH analog<sup>19</sup> bzw. der Vorschrift von *t*-Butylphenylglyoxylsäure in<sup>6</sup>.

2. Gemäss einer allgemeinen Vorschrift für aliphatische  $\alpha$ -Ketosäure-ester nach Lapkin und Karavanov<sup>20</sup> durch Umsetzung eines Grignards aus *p*-Bromcumol mit Oxalsäurediäthylester. Die Ausbeute betrug 40% d. Th., und

der Ester war mit dem nach obiger Synthese hergestellten identisch. Verseifung s. o.

*p*-Isopropylphenylglyoxylsäure kristallisiert nur sehr schwierig, lässt sich aber auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren. Aus einer stark unterkühlten Lösung in Ligroin wurden hellgelbe, an der Luft zerfliessliche Kristalle vom Fp 30–32° erhalten, die sich im-Vakuummessikator über  $P_2O_5$  etwa eine Woche unzersetzt aufbewahren liessen und die Reinheitsforderungen erfüllten. Das zur Messung verwendete Benzol wurde in einer Umlaufapparatur über  $P_2O_5$  getrocknet bzw. ketyltrocken unter Argon aufbewahrt und im Argonstrom entnommen.

**Apparaturen<sup>21</sup>** Methylbrenztraubensäure wurde in einer Beckmann-Apparatur mit magnetischem Hubrührer vermessen, Dimethylbrenztraubensäure in einem Kryoskop der Fa. Knauer, Westberlin, und *p*-Methylphenylglyoxylsäure bei 37° in einem Dampfdruckkosmometer der gleichen Firma. Zur Vermessung der übrigen Säuren wurde ein Messgefäss verwendet, das magnetisch gerührt wird und etwa 3 bis 5 ml Probenvolumen erfordert. Zwischen Probengefäss und Kühlmantel ist zur Verzögerung des Wärmeüberganges ein evakuierbarer Raum, wir konnten aber auch ohne Evakuierung bei konstanter Umlaufgeschwindigkeit von Wasser, das auf 2.5°C temperiert war, in der Nähe des Gefrierpunktes eine Abkühlgeschwindigkeit von 0.3°/min erreichen.

Zur Temperaturmessung wurde ein Chromnickel-Konstantan-Thermoelement verwendet, das über Silberkontakte an ein Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von  $5.3 \cdot 10^{-9}$  A/m. mm, einem Innenwiderstand von 226  $\Omega$  und einem Grenzwiderstand von 500  $\Omega$  angeschlossen war. Es wurde nach der Ausschlagmethode gemessen, als Skala diente eine radialgespannte, mit Millimeterpapier beklebte Holzleiste im Abstände von etwa 2.5 m. Um die Lötstelle vor den aggressiven Ketsäuren zu schützen, wurde sie mit einer quecksilbergefüllten Glaskapillare umgeben, die Vergleichslötstelle tauchte in ein mit Pumpenöl gefülltes Reagenzglas und dieses in ein Eisbad. Das Eis wurde aus destilliertem Wasser hergestellt. Die lineare Anzeige der Anordnung wurde mit der eines Beckmann-Thermometers verglichen und war sehr gut,<sup>22</sup> die Eichung erfolgte mit Diphenyl in Benzol, also mit einem System, das ziemlich genau dem Roultschen Gesetz folgt.

**Methodik.** Alle Gefässe, die mit Messlösungen in Berührung kamen, wurden bei 150° getrocknet und im

Tabelle 2

Säure	Reinigung	Kp bzw. Fp	Lit.
BTS	Vakuumdestillation	60°/12 mm	kommerziell
MBTS	Vakuumdestillation (Kühlwasser 25°)	60°/12 mm	13
DBTS	Vakuumdestillation (Kühlwasser 30°)	64°/12 mm	14
NGS	Krist. Ligroin	86°/12 mm Fp 56–58°	15
TBTS	Vakuumdestillation (Kühlwasser 25°)	56°/5 mm	16
PGS	Krist. $CCl_4$ , Subl.	65–66°	17
<i>p</i> -Methyl-PGS	Krist. Benzol	100°	18
<i>p</i> -Äthyl-PGS	Krist. $CS_2$ , Subl.	70–71°	18
<i>p</i> -Isopropyl-PGS	Krist. Ligroin	30–32°	s. Vorschrift
<i>p</i> - <i>t</i> -Butyl-PGS	Krist. Benzol, Subl.	69–71°	18

Exsikkator aufbewahrt. Die Lösungen wurden in 5 ml bzw. für kleine Konzentrationen in 10 ml-Masskolben eingewogen und mit Ausnahme von Trimethylbrenztraubensäure rasch vermessen. Die Lösung von Trimethylbrenztraubensäure wurde zur vollständigen Dissoziation eines chemischen Dimeren<sup>23</sup> 12 Stunden stehen gelassen und dann vermessen. Der Messkreis wurde erst kurz vor dem Gefrierpunkt über eine Taste geschlossen und die Temperatur (in Skalenteilen) alle 30 Sekunden abgelesen. Nach einer geringen Unterkühlung trat Kristallisation ein, und die Temperatur stieg durch die freiwerdende Kristallisationswärme auf einen Maximalwert. Beim reinen Lösungsmittel ist dies ein Verweilpunkt, bei der Lösung sinkt infolge steigender Konzentration die Temperatur rasch ab. Der wirkliche Kristallisationspunkt ist nur durch Extrapolation zu ermitteln oder mit Hilfe eines Korrekturgliedes der Berechnung anzunähern.

Nach einem Vorschlag von Havemann<sup>24</sup> verwendeten wir zur Errechnung der Molekulargewichte folgende korrigierte Gleichung:

$$M = \frac{E_s \cdot S \cdot 1000}{T \cdot L_k (1 - (s \cdot \delta / L_s))}$$

$E_s$  = kryoskopische Konstante (Benzol = 5.07)

$\Delta T$  = Schmelzpunktdepression in Grad Celsius

$S$  = Substanzmenge in Gramm

$L_k$  = Lösungsmittelmenge in Gramm

$s$  = spez. Wärme des Lösungsmittels (Benzol = 0.408)

$L_s$  = Schmelzwärme des Lösungsmittels (Benzol = 29.9)

$\delta$  = Unterkühlung in Grad Celsius

Beim Knauer-Kryoskop wurde auf diese Korrektur verzichtet, da ständig auf einen konstanten Wert unterkühlt wird und die Abweichung vom tatsächlichen Kristallisationspunkt auch in die Eichkurve eingeht.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>A. Schellenberger und G. Oehme, *Z. physik. Chem.* (Leipzig) **227**, 112 (1964)
- <sup>2</sup>G. Oehme, *Dissertation*, Universität Halle, Saale (1966)
- <sup>3</sup>I. Prigogine und R. Defay, *Chemische Thermodynamik*, (dtsh. M. Winiker) Kap. 26, VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig (1962); E. Schrier, *J. Chem. Educ.* **45**, 176 (1968)
- <sup>4</sup>R. Mecke und H. Kempter, *Naturwiss.* **27**, 583 (1939); H. Kempter und R. Mecke, *Z. physik. Chem.* **B 46**, 229 (1940)
- <sup>5</sup>J. Kreuzer, *Ibid.* **B 53**, 213 (1943); R. Mecke, *Discuss. Farad. Soc.* **9**, 161 (1950)
- <sup>6</sup>G. Geiseler und E. Stöckel, *Spectrochim. Acta* **17**, 1185 (1961)
- <sup>7</sup>A. H. Wachter und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **52**, 371 (1969)
- <sup>8</sup>R. A. Pasternak und A. P. Brady, *J. Chem. Educ.* **40**, 254 (1963); D. R. Rosseinsky und H. Kellawi, *J. Chem. Soc. A*, 1207 (1969)
- <sup>9</sup>K. L. Wolf und R. Wolff, *Angew. Chem.* **61**, 191 (1949)
- <sup>10</sup>G. Geiseler, J. Fruwert und E. Stöckel, *Z. physik. Chem. (N.F.)*, **32**, 330 (1962)
- <sup>11</sup>H. I. Sage und S. J. Singer, *Biochem.* **1**, 305 (1962)
- <sup>12</sup>E. Schrier, M. Pottle und H. A. Scheraga, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3444 (1964); P. Mukerjee, *J. Physic. Chem.* **69**, 2821 (1965); G. Nemethy, *Angew. Chem.* **79**, 260 (1967)
- <sup>13</sup>H. Hennecke in *Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie* Bd. 8, S. 436. Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1952)
- <sup>14</sup>T. Hida, J. Shanghai, *Sci. Inst., Sect. IV*, **1**, 201 (1935), ref. C. 1937, II 3616; Th. Wieland, *Chem. Ber.* **81**, 314 (1948)
- <sup>15</sup>G. Fischer, G. Oehme und A. Schellenberger, *Tetrahedron* **27**, 5683 (1971)
- <sup>16</sup>C. Glücksmann, *Mh. Chem.* **10**, 770 (1889)
- <sup>17</sup>T. S. Oakwood und C. A. Weisgerber in *Org. Syntheses, Coll. Vol.* **3**, 114 (1955)
- <sup>18</sup>G. Oehme, G. Fischer und A. Schellenberger, *Chem. Ber.* **100**, 425 (1967)
- <sup>19</sup>T. Siebenmark in C. Weygand, *Organisch-Chemische Experimentierkunst*, J. A. Barth, Leipzig (1948), S. 572
- <sup>20</sup>I. I. Lapkin und N. A. Karavanov, *Uch. Zap. Permsk Univ.* **13**, 101 (1959); ref. *Chem. Abstr.* **57**, 11010 (1962)
- <sup>21</sup>A. Rindt, *Diplomarbeit*, Universität Halle (Saale), 1965
- <sup>22</sup>Eine vergleichbare Anordnung mit Thermoelement als Temperaturfühler beschreiben: R. Garnsey und J. E. Prue, *Trans. Farad. Soc.* **64**, 1206 (1968)
- <sup>23</sup>A. Schellenberger und G. Oehme, *J. prakt. Chem.* (4) **24**, 231 (1964)
- <sup>24</sup>R. Havemann, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, S. 224, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1957)