

anilin sowie mit Antipyrin, Formaldehyd und Methylhydroxylamin⁴) oder Cyclohexylhydroxylamin⁵) gelungen und ergaben in guten Ausbeuten:

Fp	Fp
VIA (R'=CH ₃) 138,5–139,5°	VId (R'=CH ₃) 78,5°
(R'=C ₆ H ₁₁) 163–165°	Vle (R'=C ₆ H ₁₁) 113–113,5°
VIb (R'=CH ₃) 122–123°	VIc (R'=CH ₃) 76–77°
(R'=C ₆ H ₁₁) 154–155°	Vif (R'=CH ₃) 132–133°
Vlc (R'=CH ₃) 77–78°	Vig (R'=C ₆ H ₁₁) 132–133°

Aryl-hydroxylamine lassen sich offenbar nur in einzelnen Fällen nach Gl. (B) umsetzen⁶). So ergab die Umsetzung von Indol mit Formaldehyd und Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung ein Reaktionsgemisch, aus dem sich zwar Phenyl-skatyl-hydroxylamin (VIA, R'=C₆H₅) nicht in Substanz isolieren ließ, das aber bei der Dehydrierung mit Nitrobenzol und Alkali sowie anschließender alkalischer Verseifung⁷) in etwa 30 proz. Ausbeute β-Indol-aldehyd lieferte; das Phenyl-skatyl-hydroxylamin dürfte also im Reaktionsgemisch vorgelegen haben. Bei analogen Kondensationsversuchen von β-Naphthol, bzw. von Phenol mit Formaldehyd und Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung erhielten wir lediglich das auch aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd erhältliche Glyoxal-bis-phenylnitron⁸); eine Umsetzung nach Gl. (B) war nicht festzustellen. — Mit der Überführung der erhaltenen N-disubstituierten Hydroxylamine (VI) in Aldehyde über die Nitrone⁹) entspr. Gl. (A) sind wir beschäftigt.

Eintrag am 21. Dezember 1954 [Z 140]

Zur Permethylierung von Zuckern und Glykosiden

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN, HEINRICH TRISCHMANN und Dr. IRMENTRAUT LÖW

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Seit Jahrzehnten ist es üblich, mit Dimethylsulfat/Alkali anzumethylieren und in aufeinanderfolgenden Umsetzungen mit Jodmethyl/Silberoxyd fortzufahren. Aber auch so ist mitunter der gewünschte Methoxyl-Gehalt nicht leicht zu erreichen, wie erst kürzlich H. Bredereck¹⁰) am Beispiel der Saccharose wieder eingehend gezeigt hat. Ganz reine Octamethylsaccharose erhielt er erst nach 4–5 maliger Nachmethylierung mit Methyljodid/Silberoxyd oder besser, wenn hochanmethylierte Produkte in Äther mit Natriummetall (ganz blank) und anschließend mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat behandelt wurden.

Die folgende sehr einfache Arbeitsweise gestattet es in einem Schritt den Rohrzucker zu permethylieren.

10,2 g Saccharose werden in 120 cm³ warmem Dimethylformamid (Kp 43–44 °C, 12 Torr) gelöst und bei ~ 20° mit 45 cm³ Jodmethyl versetzt. Dann trägt man unter starkem Röhren im Laufe von etwa 15 min 45 g Silberoxyd¹¹) ein (Pulverflasche). Nach Zugabe von etwa 20 g Ag₂O ist die Temperatur auf etwa 30 °C gestiegen; von da an sorgt man durch gelegentliches Kühnen dafür, daß die Temperatur nicht höher steigt. Wenn die Temperatur von selbst sinkt (etwa 40 min nachdem alles Silberoxyd eingetragen ist) verschließt man die Pulverflasche und schüttelt 12 h auf der Maschine.

Den abzentrifugierten Bodenkörper wäscht man mit 50 cm³ Dimethylformamid und mit 50 cm³ Chloroform. Die vereinten Lösungen werden mit 500 cm³ Wasser und 5 g Kaliumcyanid versetzt und 4–5 mal mit je 100 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge wäscht man 3–4 mal mit je 100 cm³ Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Man erhält 11,5 g Octamethyl-saccharose vom Kp 140–145 °C (Bad-Temp., ~ 0,001 Torr), deren UR-Spektrum keine OH-Banden mehr erkennen läßt.

⁴) E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 365, 204 [1909]. Entscheidend für das Gelingen des Präparats ist, daß man nach der Reduktion des Nitromethans vor dem Eindampfen nicht, wie der Autor angibt, „neutralisiert“, sondern ansäuernt (pH ≈ 1).

⁵) Cyclohexyl-hydroxylamin läßt sich leicht aus dem großtechnisch zugänglichen Nitrocyclohexan durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid analog wie Phenylhydroxylamin (G. E. Utzinger, Liebigs Ann. Chem. 556, 60 [1944]) herstellen.

⁶) Vgl. hierzu G. E. Utzinger, I. c.⁵), S. 57f. Zu dieser Gruppe von Reaktionen gehört auch die Sandmeyersche Aldehyd-Synthese, bei der möglicherweise N-substituierte Arylhydroxylamine als Zwischenprodukte auftreten; vgl. O. Bayer in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organ. Chemie 4. Aufl., Bd. 7/1 (Stuttgart 1954), S. 39f.

⁷) J. Thesing, Chem. Ber. 87, 511 [1954].

⁸) E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 941 [1900].

⁹) Vgl. G. E. Utzinger u. F. A. Reginass, Helv. Chim. Acta 37, 1892 [1954], dort weitere Literatur.

¹⁰) H. Bredereck, G. Hagelloch u. E. Hambach, Chem. Ber. 87, 35 [1954].

¹¹) Dargestellt nach B. Helferich u. W. Klein, Liebigs Ann. Chem. 450, 219 [1926].

$n_{D}^{20} = 1,4559$ (H. Bredereck: $n_{D} = 1,4560$), $[\alpha]_{D}^{20} = +71,6^{\circ}$ (Methanol, c = 0,76 %; H. Bredereck: +70,1°). C₂₀H₃₈O₁₁ Ber. C 52,85; H 8,43; OCH₃ 54,62 %, Gef. C 52,70; H 8,47; OCH₃ 54,18; 54,18.

200 mg Saccharose lieferten 200 mg dest. Octamethyl-Verbindung von $n_{D}^{20} = 1,4570$; aus 3,42 g wurden 3,5 g von $n_{D}^{20} = 1,4562$ erhalten.

Aus α -Solanin (2,0 g) wurde ein in farblosen Nadeln vom Fp 175–177 °C kristallisierendes Methylierungsprodukt (2,0 g) gewonnen, dessen UR-Spektrum keine OH-Gruppen mehr erkennen läßt. Gef. C 65,55; H 9,00; OCH₃ 26,20; $[\alpha]_{D}^{20} = -41,5^{\circ}$ (Methanol, c = 1,0 %).

Bei der Permethylierung von Derivaten des N-Acetylglucosamins bleiben die CH₃CO.NH-Gruppen intakt.

Das Verfahren wird voraussichtlich auch für noch geringere Substanzmengen als 0,2 g geeignet sein. Bei größeren Ansätzen ist für Kühlung zu sorgen, denn die Wärmetönung der Reaktion ist beträchtlich. Überdies ist, wenn man erhitzt, Dimethylformamid gegen Silberoxyd nicht mehr beständig: es kommt zur Abscheidung von Silber (Silberspiegel). Auch ist bei langerem Erhitzen (12 h ~ 70 °C) Spaltung von Saccharid-Bindungen festgestellt worden.

Über das gute Lösungsvermögen von Dimethylformamid für Kohlehydrate und über die außerordentlich langsame Mutarotation von reduzierenden Zuckern in diesem Lösungsmittel haben R. Kuhn und F. Haber¹²) berichtet.

Jeder, der nach dem hier beschriebenen Verfahren arbeitet, wird bemerken, daß am Ende der Reaktion nicht nur gelbes Silberjodid als Bodenkörper vorliegt, sondern überdies eine farblose, spezifisch leichtere in langen Nadeln kristallisierende Verbindung, die neben Ag und J auch C und N (letztere im Verhältnis 3:1) enthält. Mit der Aufklärung dieser Substanz sind wir, ebenso wie mit weiteren Anwendungen und Abänderungen des Verfahrens noch beschäftigt.

Eintrag am 22. Dezember 1954 [Z 141]

Über „Fluorsulfinate“

Von Prof. Dr. F. SEEL, Dr. H. JONAS,
Dipl.-Chem. L. RIEHL und cand.-chem. J. LANGER

Chemisches Institut der Universität Würzburg
und anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer A. G.,
Leverkusen

Tetramethylammoniumfluorid ergibt mit Schwefel-dioxyd ein farbloses Additionsprodukt, N(CH₃)₄SO₂, welches unter einem SO₂-Druck von 1 atm. bis 150 °C beständig ist. (Der SO₂-Druck über den Schwefel-dioxysolvaten von Tetramethylammonium-chlorid, -bromid und -jodid erreicht bei +88° bzw. +41° und +20 °C 1 atm.) Aus einer Lösung von N(CH₃)₄F in flüssigem Schwefel-dioxyd fällt eine Lösung von Kaliumjodid in demselben Lösungsmittel einen Niederschlag der Zusammensetzung KF · 0,85 SO₂¹³). Das gleiche Produkt erhält man, wenn man auf staubfein gepulvertes, trockenes und bifluorid-freies Kaliumfluorid längere Zeit gasförmiges oder flüssiges Schwefel-dioxyd einwirken läßt. (Offensichtlich ist Kaliumfluorid bei Aufnahme von 0,85 Mol SO₂ pro Mol KF mit Schwefel-dioxyd „gesättigt“.) Durch Umsetzung von Natrium- und Rubidiumjodid mit N(CH₃)₄F in fl. SO₂ wurden Niederschläge der Zusammensetzung NaF · 0,46 SO₂ und RbF · 0,98 SO₂ erhalten. Auch die Schwefel-dioxyd-Verbindungen von KF, NaF und RbF erwiesen sich bei 1 atm. SO₂-Druck bis 150 °C beständig.

Die ungewöhnliche Beständigkeit der SO₂-Addukte läßt darauf schließen, daß es sich hier nicht um gewöhnliche Schwefel-dioxysolvate, sondern um Verbindungen handelt, in welchen das Fluor-Ion eine Schwefel-dioxyd-Molekel zum „Fluorsulfatin“ „SO₂F⁻“ bindet. (Die Stabilität der SO₂-Solvate nimmt in der Reihe KJ → KBr → KCl ab!)

Oberhalb 150 °C setzen sich „Fluorsulfinate“ mit SO₂ zu Fluorsulfaten und Schwefel um (2 KSO₂F + SO₂ → 2 KSO₃F + 2 S). Feuchtigkeit verwandelt sie in Hydrogenfluoride und Disulfite (2 KSO₂F + H₂O → KHF₂ + K₂S₂O₈). In Wasser lösen sich unter Bildung von Hydrogenfluoriden und Hydrogensulfiten (2 KSO₂F + 2 H₂O → KHF₂ + KHSO₃).

„Kaliumfluorsulfat“ kann als aktiviertes Kaliumfluorid betrachtet werden. Im Gegensatz zum reaktionsträgen KF setzt es sich z. B. mit allen anorganischen und organischen Säure-chloriden (unter Abspaltung von SO₂) zu den entsprechenden Fluor-Verbindungen um, wobei im Falle von Chloriden mit

¹²) R. Kuhn u. F. Haber, Chem. Ber. 86, 722 [1953].

¹³) Vgl. F. Seel u. H. Meier, Z. anorgan. allg. Chem. 274, 203 [1953].

mehreren Chloratomen in der Moleköl auch die Zwischenprodukte der Fluorierung erhalten werden können. Viele Fluor-Verbindungen, zu deren Darstellung bisher flüssiger Fluorwasserstoff notwendig war, werden damit auf weit bequemere und einfachere Weise zugänglich. Einige charakteristische Beispiele für Fluorid-Synthesen mit Kaliumfluorsulfat sind: $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SOCIF} \rightarrow \text{SOF}_2$; $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{PF}_3$; $(\text{CH}_3)_2\text{PCL} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{PF}$; $\text{AsCl}_3 \rightarrow \text{AsF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$; $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COF}$. Bei der Einwirkung von Fluor und Chlor auf Kaliumfluorsulfat entsteht SO_2F_2 bzw. SO_2ClF ($\text{KSO}_2\text{F} + \text{F}_2 \rightarrow \text{KF} + \text{SO}_2\text{F}_2$, $\text{KSO}_2\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{ClSO}_2\text{F}$). In Autoklaven läßt sich KSO_2F mit Chlor auch zu SO_2F_2 umsetzen (2 $\text{KSO}_2\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{KCl} + \text{SO}_2\text{F}_2 + \text{SO}_2$).

Über Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Fluor-sulfaten sowie über die Gestaltung der apparativen Anlagen wird in der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ ausführlich berichtet werden¹⁴⁾.

Eingeg. am 7. Dez. 1954 [Z 138]

¹⁴⁾ Zum Schutze der Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Fluor-sulfaten sind DBP-Anmeldungen eingereicht worden.

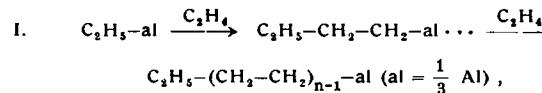
Versammlungsberichte

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

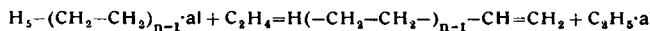
Jahrestagung 7.—9. Oktober 1954 in Essen

KARL ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: Gelenkte Polymerisation des Äthylen und seiner Homologen.

Vortr. behandelt hauptsächlich das Problem der Umwandlung von Äthylen in geradkettige α -Olefine der allgemeinen Formel $\text{H}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Diese Art der „gelenkten“ Polymerisation ist möglich durch geeignete Kombination zweier im Prinzip einfacher Reaktionen zwischen Äthylen und Aluminium-alkylen. Die erste ist der schon vor über 2 Jahren publizierte¹⁾ Aufbau längerer Ketten aus z. B. Aluminium-triäthyl und Äthylen:



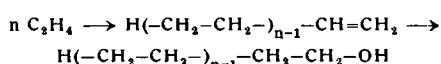
die zweite die sog. „Verdrängung“:



Es wurde gefunden, daß man die Reaktion II ungemein stark durch Zugabe von Spuren gewisser „Cokatalysatoren“ beeinflussen kann. Besonders stark wirkt Nickel, insbesondere in kolloidaler Form. Schon bei 1% und weniger einer derartigen Zusatz verläuft II sehr viel (100 bis 1000 mal) schneller als I. Daher wird jedes bei ca. 100° im ersten Aufbau-Schritt gebildete Aluminiumbutyl sofort in Aluminium-äthyl + α -Buten umgewandelt. Dieses selbst ist bei 100° gegenüber Aluminiumalkylen inaktiv. Daher ist Aluminium-triäthyl und etwas Nickel ein vorzüglicher Katalysator für die praktisch vollständige Umwandlung von Äthylen in α -Buten (evtl. Grundlage einer neuen Butadien-Synthese aus Äthylen).

Baut man zunächst in Abwesenheit von Nickel höhere Aluminium-alkyle bei ca. 100–120° aus Aluminium-triäthyl und Äthylen auf, was sehr bequem in einem kontinuierlichen Prozeß möglich ist, so kann man jede gewünschte durchschnittliche Länge der Alkyle am Aluminium einstellen. Aus den Aluminium-alkylen kann man jetzt in Gegenwart von Nickel-Kontakten bei Temperaturen unter 100°, bei denen weder ein weiterer Aufbau noch eine Buten-Bildung möglich ist, durch Äthylen α -Olefine unter Rückbildung von Aluminium-triäthyl abspalten. Das Aluminium-triäthyl (durch geeignete Destillation abgetrennt) wandert in den Prozeß zurück. Wichtig ist bei der Buten-(1)-Synthese wie auch bei der Herstellung höherer α -Olefine die Modifizierung der Nickel-Co-katalysatoren durch kleine Mengen von Acetylenen.

Bei der Polymerisation von Äthylen zu α -Olefinen mit 6 und mehr C-Atomen bilden sich stets statistische Mischungen. Vortr. erläutert eine im Prinzip gegebene Möglichkeit der Einengung der Verteilungskurven auf einige wenige Glieder der polymerhomologen Reihe. Für die α -Olefine selbst ist sie noch nicht verwirklicht, wohl aber für die Kombination der α -Olefin-Synthese aus Äthylen mit einer im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung gefundenen Umwandlung der α -Olefine in primäre echte Fettalkohole



Mit dieser im einzelnen noch nicht bekannt gegebenen „Polymeraddition“ läßt sich schon jetzt die Umwandlung von Äthylen in eine Mischung einiger weniger Alkohole mit eng beieinander liegender C-Zahl verwirklichen.

¹⁾ Vgl. K. Ziegler, diese Ztschr. 64, 323–329 [1952], Brennstoff-Chem. 33, 193–200 [1952]; vgl. auch 35, 321 [1954].

Vortr. behandelt anschließend noch kurz die Möglichkeiten der „gelenkten“ Polymerisation, die bei der „Mischpolymerisation“ dieser Art von Äthylen und Propylen und der Dimerisation und Mischdimerisation von α -Olefinen bestehen.

J. C. DART, H. HEINEMANN und A. G. OBLAD, Philadelphia, USA: Chemie und Technik des Houdriforming-Verfahrens (vorgetr. von H. Heinemann).

Für die Verbesserung der Oktan-Zahl (OZ) von Benzinen sind sechs Kohlenwasserstoff-Reaktionen verfügbar: 1.) Dehydrieren von über 85 °C siedenden Naphthenen zu Aromaten, 2.) Dehydrierende Isomerisierung von über 75 °C siedenden Methylcyclopentan-Derivaten zu Aromaten, 3.) Cracken von Paraffinen, 4.) Isomerisieren von Paraffinen, 5.) Dehydrierende Ringbildung bei Paraffinen und 6.) Entschwefelung. Neuere Reforming-Verfahren, wie das Houdriforming umfassen alle sechs Vorgänge auf Grund der Verwendung „bifunktionaler Katalysatoren“. Diese bestehen aus einem sauren Trägerstoff und dem eigentlichen Katalysator von Metallcharakter. Die Katalyse ist eine Wechselwirkung zwischen dehydrierendem Metall und Säurefunktion, wie Ergebnisse an reinen Kohlenwasserstoffen unter verschiedenen Bedingungen zeigten. Die Vielseitigkeit des Verfahrens ermöglicht sowohl die Herstellung von Aromaten, als auch von Benzinen mit hoher OZ. Man arbeitet beim Houdriforming-Prozeß bei 20–40 atm. Unter 33 atm resultieren höhere Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen mit höherer OZ, da in diesem Druckbereich das Aromatisieren von Paraffinen gegenüber dem eigentlichen Cracken überwiegt. Bei höheren Drucken ist allerdings die Koks-Ablagerung auf dem Kontakt wesentlich geringer. Arsen, Blei und Eisen sind starke Gifte für den Metall-Katalysator, dieser ist dann nicht regenerierbar. Schwefel-Verbindungen vergiften ihn ebenfalls. Stickstoff-Verbindungen und höhermolekulare Kohlenwasserstoffe wirken als Gifte auf den Säurekatalysator, sie sind aber alle durch adsorptive Vorbehandlung und Fraktionieren des Einsatz-Öles weitgehend entfernt. Die Lebenszeit des Katalysators kann dadurch wesentlich verlängert werden.

W. W. USTROW, Essen: Ölvergasung mit Hilfe fester Wärmeträger.

Bisher ist die Gaserzeugung in Verbindung mit der Koksherstellung üblich. Infolge dieser Koppelung ist die erwünschte Steigerung der Gasmenge gehemmt. Die Verfahren zur direkten Vergasung der Kohle ergeben Heizgase mit zu niedrigem Heizwert, der durch Zumischen höherwertiger Anteile auf den Normalwert gebracht wird. Die Ruhrgas AG arbeitet seit 1950 an Verfahren, bei denen schwere Rückstandsöle kontinuierlich vergast werden und die auf Erfahrungen basieren, die mit dem LR-Verfahren (Lurgi-Ruhrgas) mittels fester Wärmeträger gesammelt wurden. Die Kontinuität ist der Wirtschaftlichkeit wegen nötig, weil im Gegensatz zu den USA die Ölpreise in Deutschland hoch, die Gaspreise niedrig sind. Aus dem gleichen Grunde ist der Anfall gewisser Mengen leichtflüchtiger Aromaten und gasförmiger Olefine (als Grundstoff für Petrochemicals) erforderlich.

Das neue Ruhrgas-Verfahren benutzt Wärmeträger mit 10–12 mm Teilchen Durchmesser. Es wurden verschieden zusammengesetzte Rückstandsöle bei 700–1300 °C gespalten. Unter optimalen Bedingungen ergibt 1 Tonne Einsatz (H-Gehalt 11–12%) ca. 400 kg gasförmige Olefine (C_2 bis C_4), 100 kg leichtflüchtige Aromaten (C_6 bis C_8) und ca. 350 Nm³ Heizgas (Heizwert 7500 bis 8000 kcal/Nm³). Der geringe Anfall an Koks und Teer dient der Deckung des verfahrenseigenen Wärmebedarfs. Die Versuchsanordnung erlaubte Durchsätze von 20 bis 200 kg/h und soll nach Abschluß der Versuche in den Betriebsmaßstab übertragen werden.