

Kopf der Säule aufgetragen, und fließt als nahezu gesättigte Lösung in die Säule.

Reinigung von Anthracen

Ein 40 cm langes Chromatographierohr (3 cm Ø) wird auf 30 cm Länge mit Aluminiumoxyd gefüllt. Auf dem Aluminiumoxyd befindet sich eine Porzellan-Filterplatte, die mit einer 3–4 cm hohen Schicht von Glasperlen (2–3 mm Durchmesser) bedeckt ist. Auf die Glasperlen bringt man 5 g technisches Anthracen und deckt mit einer Glaswolleschicht, Porzellan-Filterplatte und darauf wieder mit einer 3 cm-Schicht Glasperlen ab. Die Füllung soll 8–10 cm unter dem oberen Rande des Chromatographierohres enden, damit Unregelmäßigkeiten in der Heizung durch

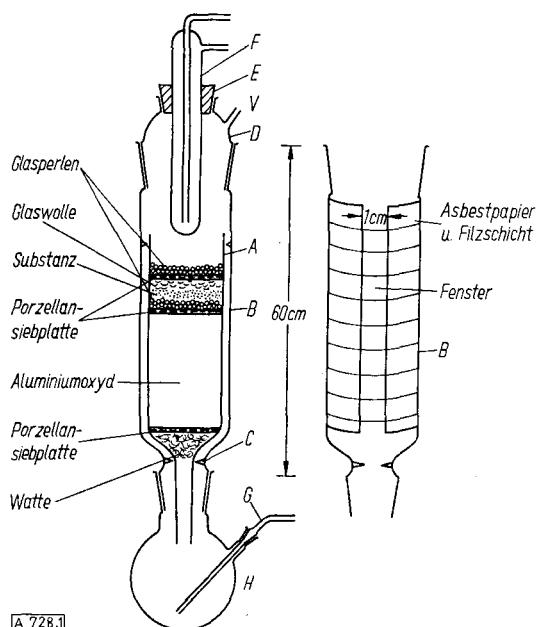


Bild 1. Anordnung zur Heißchromatographie

eine genügend hohe Flüssigkeitsschicht abgefangen werden können. Durch den zweiten Hals (G) des mit 250 cm³ Toluol gefüllten Kolbens wird ein schwacher CO₂-Strom geleitet, um Photooxydation während der Chromatographie

zu verhindern. Die Heizung des Kolbens wird nun so eingestellt, daß sich ständig eine 3–4 cm hohe Flüssigkeitsschicht auf der Chromatographiesäule befindet. Kurz bevor die tiefblau fluoreszierende Zone des Anthracens am unteren Ende der Säule erscheint, wird der Kolben gewechselt. Zweckmäßigerverweise heizt man das frische Toluol auf 90–100 °C vor, um eine längere Unterbrechung der Chromatographie zu vermeiden. Nach etwa 2 h ist das Anthracen völlig durch die Säule durchgewaschen. Man läßt erkalten und gewinnt durch Einengen des Lösungsmittels 4 g reines Anthracen vom Schmelzpunkt 217 °C. Entsprechend lassen sich Chrysene und Tetracene reinigen. Sehr leicht gelingt die Trennung der Kohlenwasserstoffe von ihren Chinonen. Es wurden z. B. 3 g Anthracen und 1 g Anthrachinon gemischt und aus Toluol heißchromatographiert. Aus dem Durchlauf wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels 2,9 g Anthracen vom Fp 217 °C isoliert. Die oberste Schicht der Säule lieferte durch Eluieren mit Toluol-Äthanol im Heißextraktor 0,9 g Anthrachinon vom Fp 286 °C. Ein entsprechender Versuch mit 3 g Chrysene und 0,5 g Chrysanthinon ergab 2,95 g Chrysene vom Fp 256 °C und 0,44 g Chrysanthinon vom Fp 236 °C.

Eine Trennung der Kohlenwasserstoffe selbst gelingt auch nach diesem Verfahren nur teilweise, da sich die Adsorptionsaffinitäten kaum unterscheiden. Bei der Heißchromatographie werden die Substanzen erst während der Chromatographie in Lösung gebracht, so daß eine gewisse Auf trennung bereits vor dem Einlaufen in die Säule eingetreten ist. Gegenüber dem üblichen Verfahren liegen sehr viel höhere Konzentrationen vor, was für eine Trennung immer günstig ist. Bei einer Mischung von Anthracen und Tetracene addieren sich diese beiden Effekte. Chromatographiert man z. B. eine Mischung von 2 g Anthracen und 0,5 g Tetracene nach dem oben angegebenen Verfahren, so erhält man als Durchlauf bereits weitgehend reines Anthracen; die Hauptmenge des Tetracens verbleibt im Kopf der Säule. Durch Wiederholen des Verfahrens jeweils mit dem Durchlauf und dem Eluat der obersten Zone erhält man etwa 1 g reines Anthracen vom Fp 217 °C und 0,15 g reines Tetracen vom Fp 357 °C.

Eingegangen am 18. April 1956 [A 728]

Zuschriften

Über die Polymorphie des Germaniumdioxyds

Von Doz. Dr. ANNELORE PFLUGMACHER
und INGE KELLERMANN*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T.H. Aachen

Bei Überführungsmessungen an wäßrigen GeO₂-Lösungen in Glasgefäßen wurde beobachtet, daß das GeO₂, welches durch Eindampfen der Kathodenraumflüssigkeit entsteht, nach anschließendem Glühen der grauen, unlöslichen Modifikation vom Rutile-Typ angehört, während das aus dem Anodenraum auf gleiche Weise gewonnene GeO₂ die übliche lösliche Form darstellt. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung ergab, daß die durch den Stromfluß im Kathodenraum angeregerten Alkalispuren für die Umwandlung verantwortlich zu machen sind.

Versuche, bei denen zu molekulardispersen GeO₂-Lösungen entweder KOH oder NaOH bis zum pH-Wert 7 hinzugefügt wurde, ergaben nämlich beim Eindampfen und anschließendem Glühen ebenfalls vollständige Umwandlung in die graue Modifikation. Diese Methode zur Darstellung des unlöslichen grauen GeO₂ stellt gegenüber den bisher bekannten Verfahren eine wesentliche Vereinfachung dar.

J. H. Müller und H. R. Blank¹⁾ konnten das unlösliche GeO₂ nur mit maximal 15 proz. Ausbeute gewinnen, wenn sie wäßrige

*) Teilw. Auszug der Dissertation J. Kellermann, Aachen 1956.

¹⁾ J. H. Müller u. H. R. Blank, J. Amer. chem. Soc. 66, 2358 [1924].

Lösungen von GeO₂ sehr langsam eindampften und das ausgeschiedene GeO₂ mehrere Stunden auf 380 °C erhitzten. Eine bessere Umwandlung gelang R. Schwarz und E. Haschke²⁾ dadurch, daß sie durch Eindampfen gewonnenes und bei 380 °C geglühtes GeO₂ mit gesättigter Ammoniumfluorid-Lösung durchfeuchteten und nochmals 4 h auf dieselbe Temperatur erhitzten. Bei Wiederholung dieser Operation gelang schließlich vollkommene Umwandlung.

Unsere Versuche werden fortgesetzt. An anderer Stelle wird hierüber ausführlich berichtet werden.

Eingegangen am 11. Mai 1956 [Z 328]

Bildung substituierter 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene

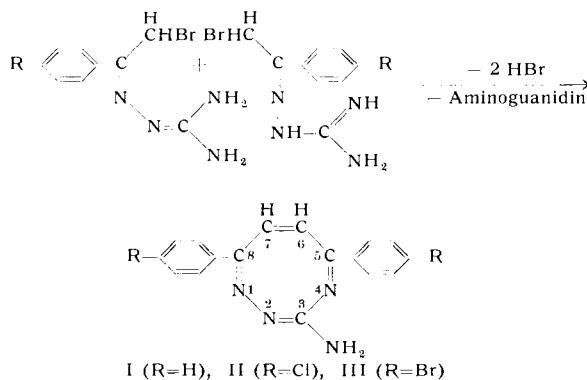
Von Prof. Dr. H. BEYER und Dipl.-Chem. TH. PYL

Aus dem Institut für organische Chemie der
Universität Greifswald

Beim Umsetzen von ω -Bromacetophenon mit Aminoguanidin in alkoholischer Bromwasserstoffsäure entsteht das Hydrobromid des ω -Bromacetophenon-guanyl-hydrazons (Fp 198 °C). Suspensionsiert man dieses Salz in absolutem Methanol und versetzt mit schwachen Basen (wasserfreiem Natriumacetat oder Ammoniak)

²⁾ R. Schwarz u. E. Haschke, Z. anorg. allg. Chem. 252, 170 [1943].

im Überschuß, so erhält man eine tiefgelbe Lösung, aus der beim Erwärmen unter Braunfärbung orangefarbene Prismen ausfallen (Ausbeute ca. 50%). Bei dieser Reaktion werden aus 2 Molekülen des Guanylhydrazons 2 Moleküle HBr und 1 Molekel Aminoguanidin unter gleichzeitigem Ringschluß zum 1,2,4-Triaza-3-amino-5,8-diphenyl-cyclooctatetraen (I) (Fp 207 °C unter Zersetzung) abgespalten:



Bereits W. M. Bogoslovskii¹⁾ erhielt beim Einwirken von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf ω -Bromacetophenon das trans-Dibenzoyläthylen. Später haben N. Campbell und N. M. Khanna²⁾ über gleichartige Bildungsweisen von Dibenzoyläthylenen zusammenfassend berichtet.

Da sich Dibenzoyläthylen-diguanylhydrazone (Fp 225 °C), das aus eis- oder trans-Dibenzoyläthylen durch Kondensation mit 2 Molen Aminoguanidin zugänglich ist, bisher nicht zu I cyclisieren ließ, dürfte es als Zwischenprodukt obiger Ringschlußreaktion wenig wahrscheinlich sein.

Der Nachweis der C=C-Doppelbindung in I durch Brom-Addition führt unter gleichzeitiger HBr-Abspaltung zum Monobrom-substitutionsprodukt von I. Die Amino-Gruppe am C-Atom 3 bildet eine Monoacetyl- bzw. Monobenzoyl-Verbindung; ferner reagiert sie mit Phenylsenföl zum N-Phenyl-N'-(1,2,4-triaza-5,8-diphenyl-cyclooctatetraenyl)-thioharnstoff (Fp 186 °C). Bei der Oxydation von I (z. B. mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung) entsteht aus 2 Molekülen I das tiefgelbe 3,3'-Azo-(1,2,4-triaza-5,8-diphenyl-cyclooctatetraen) vom Fp 226 °C. Für das teilweise Vorliegen der tautomeren Iminoform von I spricht die Umsetzung mit Isoamylnitrit, bei der ein kristallines, in Säuren und Alkalien lösliches Nitroso-Derivat (Fp 144 °C) mit der Gruppierung =N—NO \leftrightarrow N=NO⁻ isoliert werden konnte.

Alle genannten Verbindungen zeigen im UV-Licht eine intensiv gelbe Fluoreszenz.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie oben beschrieben, lassen sich auch aus 4-Chlor- ω -bromacetophenon bzw. 4- ω -Dibromacetophenon und Aminoguanidin das 1,2,4-Triaza-3-amino-5,8-di-(p-chlorphenyl)-cyclooctatetraen (II) vom Fp 233 °C bzw. das 1,2,4-Triaza-3-amino-5,8-di-(p-bromphenyl)-cyclooctatetraen (III) vom Fp 240 °C darstellen.

Eingegangen am 26. April 1956 [Z 324]

Zur Komplexbildung isomerer N-Methyl-thiobenzhydrazide

Von Prof. Dr. G. BÄHR und Dipl.-Chem. G. SCHLEITZER
Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Greifswald

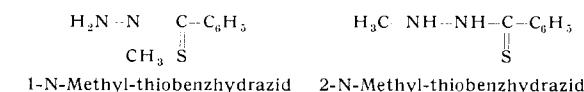
In einer soeben erschienenen Veröffentlichung von B. Holmberg³⁾ wird die Konstitution der beiden isomeren N-Methyl-thiobenzhydrazide festgelegt. 1-N-Methyl-thiobenzhydrazid interessierte bei eigenen Versuchen als Ausgangsmaterial zur Syn-

¹⁾ J. allgem. Chem. [UdSSR] 14, 993 [1944].

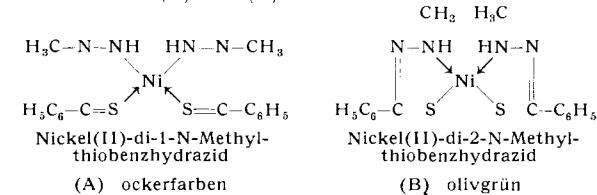
²⁾ J. chem. Soc. [London] (S) 1949, 33; vgl. auch W. Heffe u. F. Kröhnke, Chem. Ber. 89, 822 [1956].

³⁾ B. Holmberg, Arkiv Kemi 9, 47 [1956].

these eines Komplexliganden vom Typ der Thiazone⁴⁾. Auf Grund widersprechender Literaturangaben über das 2-N-Methyl-thiobenzhydrazid wurde von uns ebenfalls das reaktive Verhalten der beiden isomeren N-Methyl-thiobenzhydrazide überprüft.



Komplexchemische Untersuchungen ergaben, daß beide isomeren N-Methyl-thiobenzhydrazide mit Nickel(II) Innerkomplexe übereinstimmender Bruttozusammensetzung bilden, die somit – wenn man von der verschiedenen Stellung der Methylgruppen absieht – als „bindungsisomere“ Innerkomplexe zu formulieren sind (A) bzw. (B):



Dem schon von K. A. Jensen und J. F. Mique⁵⁾ beschriebenen ockerfarbenen Nickelkomplex kommt nach unseren Untersuchungen die Konstitution eines Nickel(II)-di-1-N-Methyl-thiobenzhydrazids (A) zu.

Die komplexchemischen Untersuchungen an analogen Thiocarbonyl-bydrizin-Verbindungen werden von uns fortgesetzt; so bildet z. B. der alkali-unlösliche Methyl-dithiocarbazinsäure-methylester ebenfalls einen Nickel-Innerkomplex.

Eingegangen am 2. Mai 1956 [Z 323]

Herstellung von Acetalen in alkalischen Medium

Von Dr. ERNST SCHMITZ

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

Alle bisher bekannten Verfahren⁶⁾ zur Acetalisierung von Aldehyden bedienen sich saurer Katalysatoren, sofern nicht Umwege eingeschlagen werden, z. B. über die α -Halogen-äther.

Es wurde nun gefunden, daß sich eine Reihe von Aldehyden mit Dimethylsulfat und Alkali in guten Ausbeuten in Dimethylacetale überführen lassen. Die methanolische Lösung des Aldehyds wird mit der berechneten Menge Dimethylsulfat (2 Mol je Aldehyd-Gruppe) gemischt und bei 0 °C in einen geringen Überschuß von zweinormaler wäßriger Natronlauge getropft.

Nach den bisherigen Untersuchungen ist die Reaktion auf Formaldehyd und solche Aldehyde beschränkt, die mit stark elektronenanziehenden Gruppen substituiert sind.

Es wurden hergestellt:

Acetal	Ausb.	Fp °C	n _D ²⁰	Kp °C
o-NO ₂ -Benzaldehyd-dimethylacetal ...	85 %	—	1,5180	131,5–133 °/9 Torr
m-NO ₂ -Benzaldehyd-dimethylacetal ...	84 %	—	1,5246	145–146 °/9 Torr
p-NO ₂ -Benzaldehyd-dimethylacetal ...	85 %	28	—	146–148 °/9 Torr
Terephthalaldehyd-tetramethylacetal*)	61 %	53	—	138–139 °/9 Torr
Formaldehyd-dimethylacetal ...	43 %	—	1,5345	41,5–43,5°/760 Torr

*) C₁₂H₁₈O₄ (226,3); ber. C 63,69, H 8,02;
gef. C 63,88, H 7,86.

Eingegangen am 7. Mai 1956 [Z 325]

⁴⁾ G. Bähr u. G. Schleitzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 161 [1955] und vorhergehende Arbeiten.

⁵⁾ K. A. Jensen u. J. F. Miquel, Acta chem. scand. 6, 189 [1952].

⁶⁾ Zusammenfassung: Houben-Weyl, 4. Aufl. Bd. 7 I, S. 418.