

Bereich bis 1% Wassergehalt für Methanol bis Amylalkohol eine DV-Abhängigkeit, die schematisch aus Bild 10 hervorgeht. Die Absolutwerte können in ziemlich weiten Grenzen durch die Herkunft der Proben beeinflusst werden.

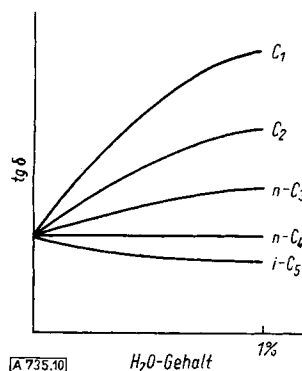


Bild 10
Gang des tg δ bei der Wasseraufnahme von niederen aliphatischen Alkoholen, auf gleichen Ausgangsverlust bezogen

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß DV-Messungen besonders für die Arbeitstechnik der Hochfrequenztrocknung bedeutsam sind. Die Leistungsaufnahme N einer Probe folgt bei der Kreisfrequenz ω und der an die Meßstrecke von der Kapazität C angelegten Spannung U zu

$$N = \omega \cdot U^2 \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta \quad (\text{Watt} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (5)$$

Zusammenfassung

In Flüssigkeiten sind Wasserbestimmungen durch DK-Messung nach Aufnahme einer empirischen Eichkurve oder nach einem absoluten Titrationsverfahren möglich.

Eine Direktanzeige oder Registrierung des Wassergehaltes durch Gitterstrommessung setzt annähernd konstante Dämpfung im interessierenden Bereich voraus.

Kleine Wassergehalte in dimeren niederen Fettsäuren können durch die Ermittlung des Temperatur-Koeffizienten der DK erfaßt werden. Für die auf Festkörper übertragene Exluan-Methode gelten die Verhältnisse flüssiger Phasen. Geeignete Zusätze zum benutzten Dioxan bewirken eine starke Erhöhung des Wasser-Bindungsvermögens. Die DK von Emulsionen hängt neben dem Wassergehalt noch vom Verteilungsgrad des Wassers ab. Auftretende Leitfähigkeitsstörungen bei Wasser-in-Öl-Emulsionen im allgemeinen nicht.

Wasserbestimmungen in Pulvern und Festkörpern lassen häufig Leitfähigkeitseinflüsse auf den Gang der DK mit dem Wassergehalt, sowie zwischenmolekulare Wechselwirkungen erkennen. Stärkere Leitfähigkeitsstörungen bei plattenförmigem Material ist durch eine modifizierte Meßtechnik zu begegnen. Weiter muß bei organischen Hochpolymeren ein evtl. Einfluß der Molgröße auf die DK berücksichtigt werden.

Es kann zur Wasserbestimmung erforderlich werden, auf Leitfähigkeitsmessungen mit Hochfrequenz zurückzugreifen. Dabei lassen sich dem Exluan-Verfahren entsprechende Extraktionsmethoden anwenden. Auch die Aussagen von Messungen des dielektrischen Verlustes lassen sich zur Wasserbestimmung heranziehen.

Eingegangen am 7. Mai 1956 [A 735]

Zuschriften

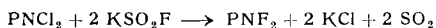
Über Phosphornitrilfluoride

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dipl.-Chem. J. LANGER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.

Während die interessante Stoffklasse der Phosphornitrilchloride $(\text{PNCl}_2)_x$ schon sehr lange bekannt ist¹⁾, sind Phosphornitrilfluoride bisher noch nicht dargestellt worden. Dies liegt wohl daran, daß sich einerseits die Darstellungsweise der Chlor-Verbindungen nicht auf die Fluor-Verbindungen übertragen ließ und andererseits bis jetzt kein Reagens gefunden werden konnte, mit welchem sich die Chloride vollständig in die Fluoride umwandeln lassen. (Während sich die Phosphornitrilchloride in guter Ausbeute aus PCl_5 und NH_4Cl gewinnen lassen, ergibt PCl_5 mit NH_4F Ammoniumhexafluorophosphat, NH_4PF_6 ²⁾). Mit flüssigem Fluorwasserstoff reagiert PNCl_2 ebenfalls zu NH_4PF_6 ³⁾, mit PbF_2 ließen sich aus PNCl_2 nur Chlorofluoride bzw. eine Verbindung $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten^{4, 5)}).

In sehr glatter Reaktion konnte nunmehr durch Umsetzen von festem, gepulvertem trimerem und tetramerem Phosphornitrilchlorid mit Kaliumfluorsulfinat^{6, 7)} bei 120–125 °C trimeres und tetrameres Phosphornitrilfluorid erhalten werden:



(Der Polymerisationsgrad ändert sich bei der Umsetzung nicht).

Trimeres und tetrameres Phosphornitrilfluorid sind bei Raumtemperatur feste, leicht flüchtige, farblose und gut kristallisierende Stoffe. Die Tripelpunkte sind 27,1 und 30,4 °C, die Kochpunkte 51,8 und 89,7 °C bei 760 mm Hg. (Die Tripelpunktdrucke sind 293 bzw. 67,7 mm Hg.). In Benzol-Lösung geben die beiden Stoffe eine Gefrierpunktserniedrigung, welche ihrer Molekulargröße entspricht. Auch durch Dampfdichtebestimmungen im Temperaturgebiet 50 bis 150 °C konnte die Molekulargröße bestätigt werden. Bis 300 °C sind die beiden Verbindungen ther-

misch beständig. Durch 15stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 350 °C ließ sich das Trimere zu farblosem Phosphornitrilfluorid-Gummi polymerisieren. $(\text{PNF}_2)_3$ kristallisiert monoklin-prismatisch, $(\text{PNF}_2)_4$ triklin-pinakoidal. Das trimere Fluorid ist wesentlich hydrolysebeständiger als das Tetramere (ebenso wie das trimere Chlorid gegen Wasser beständiger ist als das tetramere Chlorid). Im Falle des Tetrameren ließ sich das Primärprodukt der Hydrolyse, die von Stokes⁸⁾ erstmals beschriebene Säure $[\text{PN}(\text{OH})_2]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leicht isolieren.

Eingegangen am 26. Juni 1956 [Z 354]

Neue Silicium-organische Verbindungen: Silicoaminosäuren und Silazan-carbonsäureester

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER und Dipl.-Chem. A. RITTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

1937 konnten J. H. Schulman und E. K. Rideal¹⁾ zeigen, daß Kieselsäure mit Proteinen zu reagieren vermag. Sie injizierten Kieselsäure unter eine monomolekulare Schicht von Gliadin bei pH 6,2, wobei die Kieselsäure an das Protein adsorbiert wurde. Nach 12 h war ein Film entstanden, der von Na-Oleat nicht mehr durchdrungen bzw. dispergiert werden konnte. Weitere Untersuchungen von P. F. Holt und J. E. L. Bowcott²⁾ ergaben, daß im wesentlichen die Amino-Gruppen der Proteine mit der Kieselsäure reagieren. Aus diesen Befunden wurde geschlossen, daß im Silico-befallenen Organismus ähnliche Umsetzungen stattfinden.

Diese Beobachtungen regten uns zur Synthese von Silicoaminosäuren und Silazan-carbonsäureestern an. Als Silicoaminosäuren bezeichnen wir Aminosäuren bei denen Silicium ausschließlich an Kohlenstoff gebunden ist. Im Gegensatz hierzu enthalten die Silazan-carbonsäureester auch Si-N-Bindungen.

Die Synthese der Silicoaminosäuren gelang durch Kupplung von Alkylhalogensilanen, deren Si-Atom durch Kohlenstoff völlig abgeschirmt ist, mit Na-Acetaminomalonestern, anschließende Verseifung und Decarboxylierung. So wurde Silico-neopentyl- α -aminooessigsäure (I) (Fp 240 °C; Zers.) aus Silico-neopentyl-

¹⁾ Vgl. L. F. Audrieth, R. Steinmann u. A. D. F. Toy, Chem. Reviews 32, 109 [1943].

²⁾ W. Lange u. G. v. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1255 [1932].

³⁾ A. G. Sharpe: Fluorine Chemistry (Herausg. v. J. H. Simons), New York 1954, Band 2, S. 18.

⁴⁾ O. Schmitz-Dumont u. H. Kulkens, Z. anorg. allg. Chem. 238, 189 [1938].

⁵⁾ O. Schmitz-Dumont u. A. Braschos, ebenda 243, 113 [1939].

⁶⁾ F. Seel, H. Jonas u. L. Riehl, diese Ztschr. 67, 32 [1955].

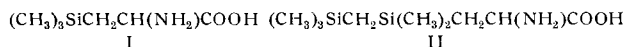
⁷⁾ F. Seel u. L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 [1955].

⁸⁾ H. N. Stokes, Amer. chem. J. 18, 781 [1896].

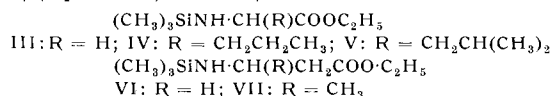
⁹⁾ Proc. Roy. Soc. B, 122, 46 [1937].

¹⁰⁾ Biochemic. J. 57, 471 [1954].

jodid $((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{J})$ über den primär entstandenen Silico-neopentyl-acetamino-malonester und ω -Trimethylsilyl-silico-neopentyl- α -aminoessigsäure (II) (Fp 263 °C; Zers.) aus Trimethylsilylsilico-neopentyljodid $((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{J})$ über Trimethylsilyl-silico-neopentyl-acetaminomalonester gewonnen. I und II zeigen das gleiche chemische Verhalten wie normale Aminosäuren. Ihre Einheitlichkeit wurde papierchromatographisch erwiesen.



Die Silazan-carbonsäureester $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{-Si-N}^{\text{H}}\text{-(CHR')}_n\text{-COOR})$ können als Derivate der Silazane $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{-Si-NR}_4\text{R}_5)$ aufgefaßt werden. Wir haben diese Ester durch Umsatz von Trimethylchlorosilan mit den jeweiligen Aminosäureestern unter Feuchtigkeitsausschluß gewonnen. Auf diese Weise erhielten wir: N-Trimethylsilyl-glycin-äthylester (III) (Kp 12 Torr, 66–70 °C), N-Trimethylsilyl-D, L-norvalin-äthylester (IV) (Kp 19 Torr, 81–82 °C), N-Trimethylsilyl-L-leucin-äthylester (V) (Kp 12 Torr, 107–112 °C), N-Trimethylsilyl- β -alanin-äthylester (VI) (Kp 14 Torr, 96–100 °C) und N-Trimethylsilyl-D, L- β -aminobuttersäure-äthylester (VII) (Kp 20 Torr, 90–95 °C).



Wie alle Silazan-Derivate sind auch die Silazan-carbonsäureester außerordentlich leicht hydrolysierbar.

Eingegangen am 7. Juni 1956 [Z 351]

Ein Di-benzol-chrom-cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl

Über Aromatenkomplexe von Metallen VII*)

Von Doz. Dr. E. O. FISCHER und Dipl.-Chem. H. P. KÖGLER
 Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der TH München

Wir hatten gefunden, daß man das gegen Reduktion sehr stabile $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation zur Fällung von Carbonyl-Metallaten verwenden kann. So erhält man bei Umsetzungen in wässrig-alkalischer Phase unter Luftausschluß karminrotes $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]^+$, rostbraunes $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{FeH}(\text{CO})_4]^+$ oder aber auch violettbraunes $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$.

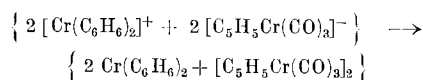
Um eine entsprechende Komplexverbindung darzustellen, bei welcher neben dem C_5H_5 -Ring erstmals gleichzeitig auch C_6H_6 -Liganden vorliegen sollten, wurde die zu erwartende Fällungsreaktion des kürzlich beschriebenen $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ untersucht.

Es ließ sich im Aquosystem ein grüner, durch Sublimation im Hochvakuum bei 130 °C leicht zu reinigender Niedererschlag erhalten. Seine Analyse entsprach der Summenformel $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3$.

$\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3$: Cr ber. 25,41% C ber. 58,67% H ber. 4,18%
 gef. 25,17% gef. 58,65% gef. 4,34%

Die Verbindung löst sich nur in stark polaren organischen Solventien wie Methanol oder Aceton, nicht hingegen in Benzol oder Petroläther. Sie schmilzt unter N_2 nach vorheriger Dunkel-färbung unter gleichzeitiger Zersetzung bei 215–216 °C.

Zur weiteren Aufklärung der Struktur, für welche auch eine primäre innermolekulare Redoxreaktion im Sinne von



noch in Betracht zu ziehen war, wurde eine magnetische Untersuchung ausgeführt⁴⁾. Sie ergab entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$\chi_{\text{Mol}}^{292^\circ\text{K}} = +1270 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw. $\chi_{\text{Mol}}^{198^\circ\text{K}} = +1850 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ und $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +4050 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ein effektives magnetisches Moment von 1,73 Bohrschen Magnetonen. Demnach liegt ein ungepaartes Elektron vor.

Zusammen mit den charakteristischen Lösungseigenschaften ergibt sich hieraus, daß die Verbindung als Salz des Typs $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$

*) VI. Mitteilung E. O. Fischer u. D. Seus, Chem. Ber. im Erscheinen.

1) E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 8b, 1 [1953].

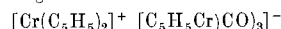
2) E. O. Fischer u. W. Hafner, ebenda 10b, 140 [1955].

3) Dieselben, a) ebenda 10b, 665 [1955], b) Z. anorg. allg. Chem. im Erscheinen.

4) Cand. phys. U. Piesbergen, Phys. Inst. der T. H. München sei hierfür herzlichst gedankt.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ aufzufassen ist; der gefundene Paramagnetismus entspricht dem kationischen komplexen Cr(I). Im Falle des Ablaufs der Redoxreaktion müßte Diamagnetismus resultieren. Fünfring wie Sechsringe stehen erwartungsgemäß unter Einbeziehung ihrer gesamten π -Elektronensysteme in Durchdringungskomplexbindung zu den Metallatomen.

Damit stellt die Verbindung zugleich eine Art Analogon zu dem schon früher von uns beschriebenen Di-chrom-tri-cyclopentadienyl-tricarbonyl $\text{Cr}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3^2$ dar. Letzteres weist im Sinne einer salzartigen Struktur nach



Paramagnetismus entsprechend drei ungepaarten Elektronen auf, welche dem $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation zuzuschreiben sind.

Ein solcher fand sich inzwischen unabhängig auch an grünem, durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit J_2 im Unterschuß in Äther unter N_2 ausfällbarem $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{J}^3$. Entsprechend molaren Suszeptibilitäten von $\chi_{\text{Mol}}^{288^\circ\text{K}} = +6135 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw.

$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = +9290 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ und $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +19030 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ liegt in der nur in protoneninaktiven, polaren Solventien wie Tetrahydrofuran oder Dioxan unlöslichen Verbindung ein effektives magnetisches Moment von 3,81 Bohrschen Magnetonen vor⁴⁾.

$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{J}$: Cr ber. 16,83 % gef. 16,70 %.

Darstellung:

1 g ($\sim 0,005 \text{ Mol}$) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^5$ wird bei 50 at H_2 -Druck sowie 150 at CO -Druck in einem Drehautoklaven 15 Std. auf 70 °C erwärmt. Man nimmt den Inhalt nach Abkühlen rasch mit 50 ml N_2 -gesättigter 1n NaOH auf und filtriert anschließend die so erhaltene Lösung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{Na}$.

Durch Oxydation mittels Durchsaugen von Luft stellt man aus 0,8 g (0,004 Mol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^3$ in 100 ml H_2O eine Lösung von $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{OH}$ dar und gibt zu dieser im N_2 -Strom langsam unter stetem Umschütteln die vorbereitete $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{Na}$ -Lösung.

Man läßt den sofort ausfallenden grünen, voluminösen Niederschlag 30 min absitzen und filtriert ihn dann auf einer G2-Fritte ab. Er wird mit H_2O gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das gelbgrünliche Produkt wird zuletzt im Hochvakuum bei 125–130 °C sublimiert. Man erhält dabei dunkelgrüne, schöne, kaum luftempfindliche Kristalle.

Ausbeute: $\sim 50\%$ bezogen auf $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{Na}$.

Wir danken der Henkel & Cie. GMBH, Düsseldorf, für wertvolle Unterstützung des einen von uns (H. P. K.).

Eingegangen am 29. Mai 1956 [Z 347]

Einfache Synthese der α -Chlor- β -amino-propionsäure

Von Doz. Dr. K. D. GUNDERMANN
 und cand. chem. G. HOLT MANN

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Münster/W.

α -Chlor- β -amino-propionsäure bzw. deren Hydrochlorid (I) waren bisher nur relativ schwer über Isoserin zugänglich¹⁾. Wir fanden, daß sich Phthalimid in Gegenwart von Natrium-methylat-Lösung glatt an α -Chlor-acrylnitril²⁾ addieren läßt. Arbeitet man dabei mit einem großen Überschuß an letzterem (den man wiedergewinnen kann), so entsteht α -Chlor- β -phthalimido-propionitril (II), Fp 143 °C. Setzt man dagegen Phthalimid und α -Chlor-acrylnitril in äquimolarem Verhältnis um, so erhält man α -Chlor- β -(o-carbomethoxy)-benzamido-propionitril (III), Fp 96–97 °C, das wohl über (II) durch alkohololytische Spaltung der einen N–CO-Bindung gebildet wird. Durch Hydrolyse von (II) oder (III) mit Salzsäure erhält man (I) in Ausbeuten von 70–80 %, bezogen auf das eingesetzte Phthalimid.

α -Chlor- β -phthalimido-propionitril (II) ist für die Synthese α -substituierter β -Alanin-Derivate gut geeignet. So erhält man z. B. durch Umsetzung von (II) mit Mercaptanen in Gegenwart von Triäthylamin und anschließende Hydrolyse S-Alkyl-isoeysteine.

(I) ergibt nicht nur normale Substitutionsreaktionen am Cl-Atom (vgl. z. B. 1¹⁾), sondern es tritt unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch Umlagerung der Amino-Gruppe in die α -Stellung ein. So fanden wir bei Einwirkung von Natrium-methylat oder Natronlauge auf (I) Serin-O-methyläther bzw. Serin. Diese Reaktionen dürften über die bisher noch nicht bekannte Äthylimin-carbonsäure verlaufen. Nähere Einzelheiten erscheinen demnächst an anderer Stelle.

Eingegangen am 11. Juni 1956 [Z 350]

5) Nach Untersuchungen von W. Hafner.

6) E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 56 [1955].

1) A. Schöberl u. H. Braun, Liebigs Ann. Chem. 542, 274 [1939].

2) H. Brintzinger u. Mitarb., diese Ztschr. 60, 311 [1948]; die HCl-Abspaltung aus α,β -Dichlor-propionitril wird am besten mit Chinolin vorgenommen, in Analogie zu dem Verfahren von G. S. Marvel und J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 61, 3158 [1939].