

benutzt werden können. Mit diesen Oxyden gelingen zudem Reinigungs- und Trennungsoperationen, die mit anderen Stoffen seither nicht möglich waren. Daß man die Adsorptionszonen an der Säule selten beobachten kann, ist ohne große Bedeutung und wird unseres Erachtens durch die hohen Qualitäten bei der Adsorption mehr als aufgewogen. Zudem entfällt die Beschränkung, daß das Adsorptionsmittel farblos sein muß, wenn die einzelnen Komponenten direkt aus der Säule herausgelöst werden.

Wir sind mit weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet beschäftigt.

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann danken wir sehr für die Überlassung der Extrakte von Kulturen und Präparate. Herrn Dipl.-Chem. P. Boldt danken wir für einige Informationen. Der Fa. Knapsack, insbes. Herrn Direktor Dr. Dr. Ritter sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

Eingegangen am 25. Juli 1956 [A 750]

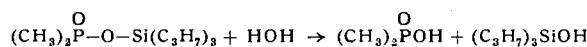
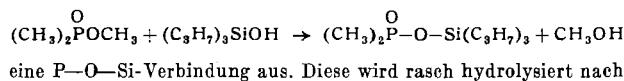
Zuschriften

Zum Abbau von Phosphorsäure-estern durch Kieselsäure

Von Prof. Dr. R. SCHWARZ und Dipl.-Chem. K. SCHOELLER

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

Im Rahmen einer kürzlich erschienenen Untersuchung zum Silicoseproblem wurde gezeigt, daß der hydrolytische Abbau der Ribonucleinsäure bei Anwesenheit von Monokieselsäure beschleunigt wird¹⁾. Dies könnte auf einer Umesterung des Phosphorsäureesters durch Monokieselsäure beruhen. Wir haben am Modellversuch festgestellt, daß bei der Umsetzung von Dimethylphosphonsäure-methylester mit Tripropylsilanol eine echte Umesterung nicht eintritt. Es bildet sich vielmehr nach der Gleichung



Der P-Ester wird also über das Zwischenstück der P—O—Si-Verbindung gespalten, das Silanol erscheint am Schluß unverändert wie ein Katalysator. Aus diesem Modellversuch kann man den Rückschluß ziehen, daß auch die freie Monokieselsäure in ähnlicher Weise die beschleunigte Dephosphorylierung unter Ausbildung einer leicht hydrolysierbaren Zwischenverbindung bewirkt.

Die beschriebene Reaktion kann man in Xylo oder auch ohne Lösungsmittel durch mehrständiges Kochen der Reaktionspartner mit einem Umsatz von 5% bewerkstelligen. Das Methanol wurde im Destillat mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid identifiziert. Die entstehende Phosphor-Silicium-Verbindung hat einen $K_{p,5mm}$ 127 °C.

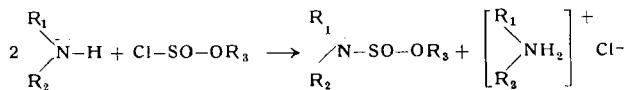
Eingegangen am 28. November 1956 [Z 410]

Ester-amide der Schwefligen Säure

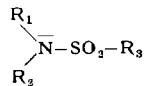
Von Dr. G. ZINNER

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Durch Umsetzen von 0,1 Mol Chlorsulfinsäure-äthylester mit 0,2 Mol sekundärem Ammonium in absolutem Äther bei 0 °C wurden substituierte Amidosulfinsäureester erhalten, welche auch als Ester-amide der Schwefligen Säure aufzufassen sind:



Diese Substanzen sind ölige Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Sie lassen sich im Wasserstrahlvakuum unzersetzt destillieren, während beim Erhitzen unter Normaldruck Zersetzung unter SO₂-Abspaltung erfolgt. Die Siedepunkte liegen erwartungsgemäß erheblich unter denen der ihnen isomeren substituierten Alkylsulfonsäureamide



Die SO₂-Abspaltung erfolgt nicht im Sinne einer einfachen Alkylierung des Stickstoffs, denn tert. Amine konnten nicht isoliert werden.

¹⁾ Diese Ztschr. 68, 335 [1956].

Bei aromatischer Substitution der Amin-Komponente sind Nebenreaktionen bevorzugt.

Betaine und salzartige Verbindungen, wie sie bei entsprechenden Umsetzungen von sekundären Aminen mit Chlorsulfinsäure-estern erhalten wurden¹⁾, traten nicht auf.

Es wurden dargestellt:

Diäthylamido-sulfinsäure-äthylester (Schwefligsäure-äthylester-diäthylamid) $K_{p,11}$ 80 °C; n_{D}^{20} 1,4444; Ausbeute 41 %.

Piperidin-sulfinsäure-äthylester (Schwefligsäure-äthylester-piperidid) $K_{p,15}$ 118 °C; n_{D}^{20} 1,4770; Ausbeute 50 %.

Di-n-propylamido-sulfinsäure-äthylester (Schwefligsäure-äthylester-di-n-propylamid) $K_{p,11}$ 104 °C; n_{D}^{20} 1,4476; Ausbeute 62 %.

N-Methylanilin-N-sulfinsäure-äthylester (Schwefligsäure-äthylester-N-methylanilid) $K_{p,12}$ 142 °C; gelboranges Öl, nicht ganz rein; Ausbeute etwa 10 %.

Von allen Substanzen wurden C, H, N und S bestimmt.

Nähere experimentelle Angaben werden demnächst zusammen mit dem Bericht über weitere Reaktionen publiziert.

Eingegangen am 28. November 1956 [Z 412]

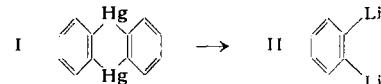
o-Dilithium-benzol

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dipl.-Chem. F. BICKELHAUPT

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und Heidelberg

Die kürzlich erschienene Mitteilung von H. Heany, F. G. Mann und J. T. Millar²⁾, wonach die Autoren das o-Brom-phenylmagnesiumbromid dargestellt haben, das zu o-Phenylendimetal-Verbindungen umgesetzt werden soll, nötigt uns zur vorläufigen Bekanntgabe von Resultaten, die im Laufe des letzten Jahres erarbeitet worden sind.

Durch Umsetzung von o-Phenylendiquicksilber³⁾ (I) mit metallischem Lithium in Äther erhält man eine tiefrote und relativ beständige Lösung von o-Dilithium-benzol (II) in Ausbeuten um 80%:



Mit Magnesiumbromid setzt sich II ohne Verminderung der Ausbeute zu o-Phenylendimagnesiumbromid um, das olivfarben gelöst ist.

Daß die Verbindung II vorliegt, ergibt sich aus der Umsetzung ihrer ätherischen Lösung mit Benzophenon bzw. Kohlenstoffdioxid, wobei $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-o-xylylen-glykol bzw. o-Phtalsäure in 70 prozent. Ausbeute erhalten wurden. Am besten aber zur Gehaltsbestimmung von II dürfte die Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid sein, wobei I in einer Ausbeute von maximal 80% zurückgewonnen wurde.

Um zu prüfen, ob II mit geeigneten Metallhalogeniden in Dehydrobenzol übergeht, wurde es mit Kobalt(II)-chlorid in Reaktion gebracht, wobei Triphenylen in Ausbeuten von 20 bis 30% entstand.

Weitere Umsetzungen mit Metallhalogeniden im Hinblick auf eine mögliche Bildung von Dehydrobenzol sind im Gange.

Eingegangen am 6. Dezember 1956 [Z 417]

¹⁾ M. Delépine u. R. Demars, Bull. Sci. Pharmacol. 30, 577 [1923]; W. W. Binkley u. Ed. F. Degering, Proc. Indiana Acad. Sci. 49, 117 [1940].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 4692.

³⁾ Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß die von L. Vecchiotti (Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2275 [1930]) als 9,10-Dihydro-9,10-dimercura-anthracen bezeichnete Quecksilber-Verbindung in einer höher polymeren Form vorliegt.