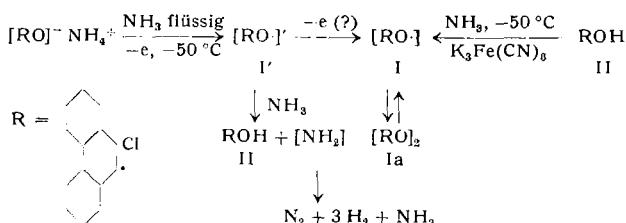


Kurzlebige Radikale als Zwischenprodukte

Von Prof. Dr. S. T. GOEDSCHMIDT*)
Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Die bei der Elektrolyse von Phenolen bzw. Carbonsäuren entstehenden Reaktionsprodukte wurden näher untersucht. Die Ableitung entspr. Reaktionsschemata erlaubt Rückschlüsse darauf, welche Radikale sich zwischenzeitlich bilden und wie sie reagieren. Die Radikalbildung durch Elektrolyse wird mit der durch Peroxyd-Zerfall verglichen.

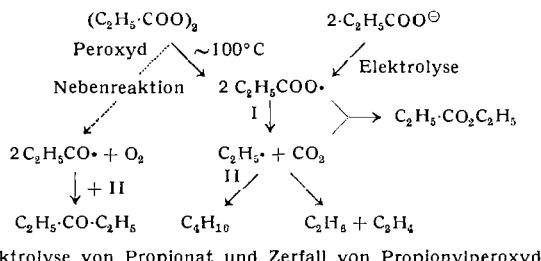
Die Arbeiten, über die hier zusammenfassend berichtet werden soll, nahmen ihren Ausgang von Beobachtungen, die bei der Elektrolyse von Phenolen¹⁾ in flüssigem Ammoniak gemacht wurden²⁾. Als Phenol verwendeten wir neben anderen 9-Chlor-10-phenanthrol (II), da dieses oxydativ in Bis-9-chlor-10-phenanthrylperoxyd übergeführt werden kann, das in Lösung in Chlor-phenanthroxyl-Radikale (I) dissoziert³⁾. Die Elektrolyse dieses Phenanthrols lieferte jedoch nicht das erwartete Radikal I bzw. dessen Dimeres Ia, sondern das unter diesen Bedingungen sehr reaktionsfähige Radikal I' setzte sich sofort unter Rückbildung von II und Dehydrierung von Ammoniak um. Die Reaktion lieferte also nur Stickstoff und Wasserstoff im Volumen-Verhältnis 1 : 3. Wurde jedoch Chlorphenanthrol bei -50 °C in flüssigem Ammoniak mit Kalium-eisen(III)-cyanid oxydiert, so entstand ausschließlich das Dimere Ia, die Dehydrierungsreaktion des Ammoniaks aber fehlte völlig, obgleich auch hier das Radikal I als Primärprodukt anzunehmen war. Diese Beobachtung führte zu der Auffassung, daß ein Radikal je nach seiner Darstellung in mehr (I') oder minder reaktionsfähigem (I) Zustand auftreten kann.



Die dehydrierende Wirkung des Radikals I' kann sich auch auf andere Verbindungen erstrecken, wenn man diese dem Elektrolyten zusetzt. So gehen Hydrazobenzol in Azobenzol und Methylanilin in N,N'-Dimethyl-diphenylhydrazin über.

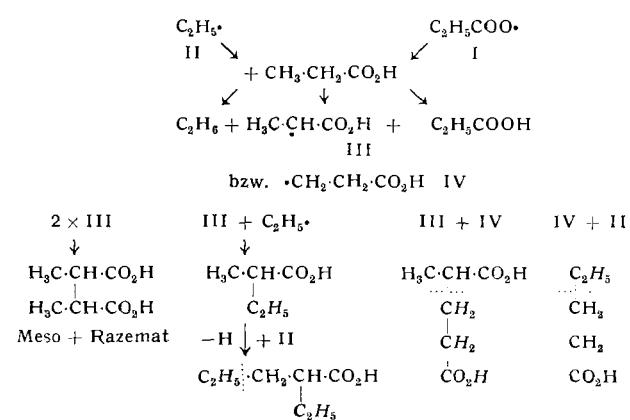
Diese Beobachtungen veranlaßten uns zur Untersuchung, ob auch in anderen Fällen die anodischen Entladungsprodukte (Primärradikale) der Elektrolyse zu Dehydrierungsreaktionen befähigt sind. Wir wählten hierzu die Lösungen von fettsauren Salzen in gleichen oder anderen Fettsäuren und erkannten sehr bald am Beispiel der Essigsäure, daß neben den üblichen Produkten der Elektrolyse⁴⁾ höhere Säuren⁵⁾ auftreten, die nur durch Dehydrierung und Reaktion verschiedener Radikale entstanden sein konnten. Nach längerer durch äußere Umstände bedingter Unterbrechung untersuchten wir die Elektrolyse von Propionat in wasserfreier⁶⁾ Propionsäure sorgfältig⁷⁾ und ver-

glichen die erhaltenen Substanzen mit den Reaktionsprodukten, die beim Zerfall von Dipropionylperoxyd auftreten, ein Zerfall, der wie der anderer Acylperoxyde über freie Radikale verläuft. Diese Arbeiten führten zu der Auffassung, daß die Primärprodukte der Elektrolyse fettsaurer Salze und die von Acylperoxyden gleich sind (Radikale).



Elektrolyse von Propionat und Zerfall von Propionylperoxyd

Wäre der Zerfall von Propionylperoxyd bzw. die Elektrolyse von Propionat ausschließlich entsprechend dem obigen Schema verlaufen, so hätte man erwarten sollen, daß Äthylen und Äthan, die durch Disproportionierung des Radikals C₂H₅• entstanden sind, sich im Volumen-Verhältnis 1 : 1 vorfinden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei Propionylperoxyd beträgt das Verhältnis 1 : 6, bei der Elektrolyse von Propionat etwa 1 : 2^{1/2}. Dieser Überschuß an Äthan weist darauf hin, daß das Radikal C₂H₅• Wasserstoff aus anderen Verbindungen, z. B. dem Lösungsmittel entnommen hat. Dies ist in der Tat richtig. Die Propionsäure wird durch die Primärradikale (I bzw. II) dehydriert, wobei ebenfalls sehr aktive Sekundärradikale (III bzw. IV) entstehen, die sich mit den erstgenannten in der verschiedensten Weise umsetzen (vgl. Reaktionsschema).



Sekundärprodukte von Elektrolyse und Peroxyd-Zerfall

Qualitativ unterscheiden sich die Produkte der Hitzeersetzung des Propionylperoxyds und der Propionat-Elektrolyse, beide in überschüssiger Propionsäure, praktisch nicht voneinander. Quantitativ bestehen jedoch Unterschiede dahingehend, daß die Peroxyd-Zersetzung im allgemeinen präparativ ergiebiger ist. Dies ist zu verstehen, wenn man bedenkt, daß bei der Elektrolyse die Primärradikale nur in unmittelbarer Umgebung der Elektrode

*) Nach einem Vortrag auf der Chemie-Dozententagung in Karlsruhe am 18. Oktober 1956.

¹⁾ Carbonsäuren verhalten sich gleichartig wie Phenole.

²⁾ St. Goldschmidt u. F. Nagel, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1744 [1931].

³⁾ St. Goldschmidt u. Ch. Steigerwald, Liebigs Ann. Chem. 438, 202 [1924].

⁴⁾ Vgl. Fr. Fichter: Organische Elektrochemie, Verl. Steinkopf, Dresden 1942.

⁵⁾ O. Schmidt, Dipl.-Arbeit T. H. Karlsruhe 1936.

⁶⁾ Lediglich K. Hopfgartner hat früher fettsaure Salze in wasserfreien Fettsäuren elektrolysiert, aber nur die gasförmigen Produkte untersucht (Mh. Chem. 32, 523 [1911]).

⁷⁾ St. Goldschmidt, W. Leicher u. H. Haas, Liebigs Ann. Chem. 577, 133 [1952].

entstehen und auch nur dort mit Lösungsmittelmolekülen reagieren können, während sie bei der Peroxyd-Zersetzung gleichmäßig über die ganze Lösung verteilt sind und infolgedessen jedes Radikal von viel mehr Molekülen des Lösungsmittels umgeben ist.

Wenn auch aus den vorstehenden Ergebnissen bereits zu folgern ist, daß bei der Elektrolyse von fettsauren Salzen freie, instabile Radikale (I und II) an der Anode auftreten, so bemühten wir uns doch, diese Folgerung auf einem anderen Wege zu erhärten. Radikale lassen sich bekanntlich daran erkennen, daß sie eine Polymerisation ungesättigter Verbindungen hervorrufen und dabei in die Polymerisa-

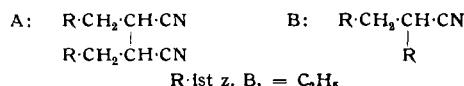
γ -Phenylhexan	$H_3C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ C_6H_5	Styrol + II (R)
2-Phenylbutyl-1-propionat ..	$H_3C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot OCO\cdot C_2H_5$ C_6H_5	Styrol + II (R) + I(RCO ₂)
Phenylglykol-dipropionat ...	$C_2H_5\cdot COO\cdot CH\cdot CH_2\cdot OCO\cdot C_2H_5$ C_6H_5	Styrol + 2 I (RCO ₂)
δ,ϵ -Diphenyloctan (meso + Razemat)	$C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ $C_6H_5\ C_6H_5$	(Styrol) ₂ + 2 I (R)
2,3-Diphenylhexyl-1- propionat	$C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot OCO\cdot C_2H_5$ $C_6H_5\ C_6H_5$	(Styrol) ₂ + I + II

Tabelle 1. Elektrolyse von Propionat in Gegenwart von Styrol

tionsprodukte eingebaut werden⁸). Wir führten daher die Elektrolyse von fettsauren Salzen in wasserfreien Fettsäuren unter Zusatz von Styrol, bzw. Acrylsäurenenitril aus. Dabei zeigte sich, daß eine Polymerisation der Zusätze eintrat (Bildung von Hemicolloiden) und gleichzeitig definierte niedermolekulare Produkte entstanden, in die die Primärradikale eingebaut waren⁹). Wie Tabelle 1 zeigt, sind alle erfaßten Reaktionsprodukte aus monomerem Styrol und den Radikalen $C_2H_5\cdot COO\cdot$ bzw. $C_2H_5\cdot$ entstanden. Läßt man jedoch den mit dem Zusatz versehenen Elektrolyten ohne Stromdurchgang unter gleichen Bedingungen stehen, so bleiben Polymerisation und Einbau von Radikalen völlig aus.

Die angegebene Reaktionsfolge ist keineswegs spezifisch für die Elektrolyse von Propionat-Propionsäure, sondern analoge Produkte entstehen mit Acetat-Essigsäure und Butyrat-Buttersäure.

Besonders übersichtlich verläuft die Reaktion in Anwesenheit von Acrylsäurenenitril; hier entstehen neben höhermolekularen Polymerisationsprodukten nur die Mesomerenformen der Bernsteinsäurenitrile A und Nitrile der Struktur B, in die nur das Radikal R·; nicht aber RCOO· eingebaut ist⁹).



Wir beschäftigten uns ferner mit dem Zerfall von Acylperoxyden in Propionsäure unter verschiedenen Bedingungen. Am Beispiel des Propionyl- und Benzoylperoxyds ließ sich zeigen, daß die Reaktionsprodukte nur wenig beeinflußt werden, wenn man den Zerfall bei 30 °C durch UV-Licht oder durch Erwärmung auf 80–130 °C bewirkt. Nur

⁸) Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 [1935]; K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 567, 151 [1950].

⁹) St. Goldschmidt u. E. Stöckl, Chem. Ber. 85, 630 [1952]. Dissertation E. Stöckl, T. H. München 1953.

dann, wenn der Zerfall von Propionylperoxyd in der Gasphase (Vakuum) bei Temperaturen zwischen 180 °C und 220 °C ausgeführt wird, tritt die Bildung von Sekundärradikalen und ihren Reaktionsprodukten völlig zurück, was bereits im Verhältnis Äthan : Äthan = 1 : 1 zum Ausdruck kommt¹⁰.

Die präparative Auswertung der Zersetzung von Benzoylperoxyd in Propionsäure¹¹) hat auch hier ergeben, daß nicht nur Primär-, sondern auch weitgehend Sekundärradikale in die Reaktionsprodukte eingebaut werden (Tabelle 2). Besonders anschaulich zeigt dies die Isolierung der α -Methyl-homoterephthalsäure IX, deren Aufbau offenbar dadurch zustande gekommen ist, daß das Radikal III sich mit dem sek.-Radikal IV kombiniert hat, das der Dehydrierung von Benzoësäure entstammt, die ihrerseits aus A durch Umsatz mit Propionsäure (Bildung von III) entstanden ist.

Weiterhin wurde Propionylperoxyd in einer größeren Zahl verschiedenartig gebauter Stoffe zersetzt¹¹), von denen wir erwarteten, daß sie einer Dehydrierung unterliegen würden.

Dies war in mehr oder minder

hohem Maße der Fall; als Reaktionsprodukte ließen sich hier praktisch nur die Dimerisationsprodukte der sek.-Radikale erfassen, z. T. in Mengen, die für eine präparative Verwertung der Zersetzungsreaktionen in Frage kommen (Tabelle 3).

Ein anderer Reaktionsverlauf tritt ein, wenn man Propionylperoxyd oder andere Acylperoxyde in Pyridin¹²), oder wie neuerdings festgestellt wurde, in Chinolin¹³) zersetzt, bzw. z. B. Pyridinsalze von Fettsäuren in

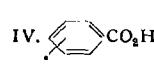
primäres Radikal	Sekundärradikale	Reaktionsprodukte
$C_6H_5\cdot COO\cdot$, $C_6H_5\cdot$ a b	I. $C_2H_5COO\cdot$ II. $H_3C\cdot CH_2\cdot$ III. $H_3C\cdot CH\cdot CO_2H$	I + b: $C_2H_5CO_2\cdot C_6H_5$ (V) II + a: $C_6H_5\cdot COO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (VI) III + b: $C_6H_5\cdot CH\cdot CO_2H$ (VII) IV + b: o,m,p- $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (VIII)
$RH + C_6H_5\cdot COO\cdot \rightarrow$ $C_6H_5COOH + R\cdot$		
$R = IV$	IV. 	IV + III: $HO_2C\cdot \text{Cyclohexadienyl}\cdot CH\cdot COOH$ (IX) CH ₃

Tabelle 2. Zerfall von Benzoylperoxyd in Propionsäure (RH)

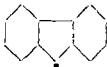
Lösungsmittel	Sek.-Radikal	Reaktionsprodukt	Mol/Mol Peroxyd
Fluoren		Difluorenyl	0,33
Diphenylmethan	$(C_6H_5)_2\cdot CH\cdot$	Tetraphenyläthan	0,25
Benzylcyanid ...	$C_6H_5\cdot CH\cdot CN$	sym. Diphenylbernsteinsäurenitril	0,25
Propionitrl	$H_3C\cdot CH\cdot CN$	sym. Dimethylbernsäurenitril	0,1
Aethylbenzol	$H_3C\cdot CH\cdot C_6H_5$	2,3-Diphenylbutan	0,19
		Nebenprodukt: 0,05–0,1 Mol Propionsäure	

Tabelle 3.
Zersetzung von Propionylperoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln

¹⁰) Diplomarbeit K. H. Mittelberger, T. H. München 1952.

¹¹) Dissertation K. H. Mittelberger, T. H. München 1954.

¹²) St. Goldschmidt u. M. Minsinger, Chem. Ber. 87, 956 [1954].

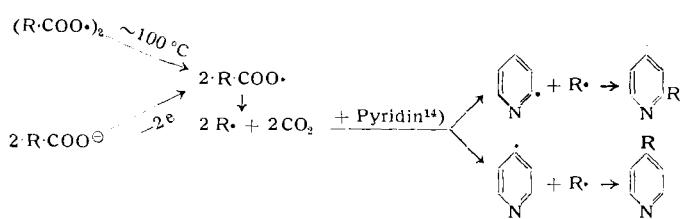
¹³) Unveröffentlicht.

überschüssigem Pyridin elektrolysiert. Als Reaktionsprodukte treten dann nur 2- und 4-Alkylpyridine (bzw. -Chinoline) auf. Präparativ verdient wiederum die Peroxyd-Zersetzung den Vorzug gegenüber der Elektrolyse, da die Ausbeuten an Alkylpyridinen (ca. 85%) dann ein mehrfaches derjenigen betragen, die bei der Elektrolyse (5–15%) erhalten werden (Tabelle 4). Die Bildungsweise

Diacylperoxyd	R	Mol. Verh. Py./Per- oxyd	Alkylpyridin (R-C ₆ H ₄ N)	Ausb. a + b % Th.	Verh. a:b
		a) 2— g b) 4—			
Diacetyl - ..	CH ₃ *	1:0,13	141,7	18,5	86,0
Dipropionyl-	C ₂ H ₅ *	1:0,29	127,0	59,2	87,0
Dibutyryl - ..	C ₃ H ₇ *	1:0,16	144,0	60,0	84,3
Dilauroyl - ..	C ₁₀ H ₂₁ *	1:0,036	132,8	44,25	38,0
Dipropionyl- + 2-Methylpyridin	C ₂ H ₅ *	2,4-Py.; 2,6-Py.			
		1:0,25	8,2	10,1	31,5
					0,81:1

Tabelle 4.

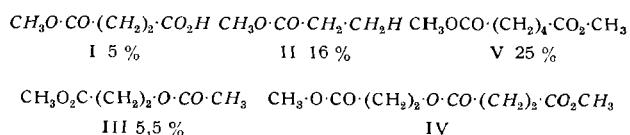
der Alkylpyridine zeigt das folgende Schema, demzufolge für die Entstehung von einer Molekel Alkylpyridin der Zerfall von einem Mol Peroxyd bzw. die Elektrolyse von zwei Äquivalenten Fettsäure benötigt wird. Auffallend bleibt, daß nur das Alkyl-Radikal im Reaktionsprodukt erscheint, nicht aber das Acidyl-Radikal, das offenbar einerseits zur Rückbildung der Fettsäure verbraucht wird, andererseits unter CO_2 -Abspaltung das Alkyl-Radikal liefert.



Wir interessierten uns weiterhin für das Verhalten von Radikalen, die in der Paraffin-Kette noch eine veresterte Carboxyl-Gruppe enthalten. Zu diesem Zwecke haben wir Peroxyde von Dicarbonsäurehalbestern, z. B. von Bernsteinsäure-monoäthylester (A, $n = 2$) sowie gemischte Peroxyde aus einem Halbester und einer Carbonsäure (Benzosäure (B, $R' = C_6H_5$) synthetisiert und deren Zerfall untersucht¹⁵⁾. Die beim Zerfall des Peroxyds aus



Bernsteinsäure-monomethylester in Eisessig gefäßten Reaktionen finden sich im nächsten Schema, aus dem man er sieht, daß sich etwa 72% der entstandenen Radikale in den Reaktionsprodukten (I-V) wiederfinden.



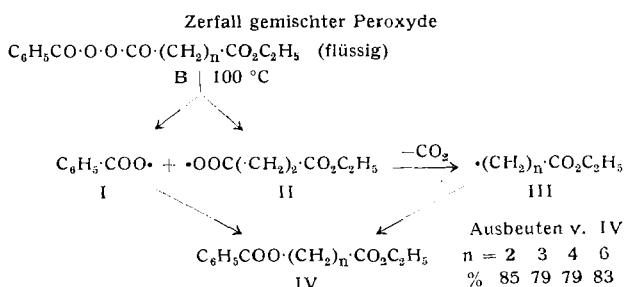
Zerfall von 3-Carbomethoxy-propionylperoxyd in Eisessig

Wie man leicht erkennt, sind alle Produkte außer III nur aus den Primärradikalen (RCOO^\cdot und R) bzw. durch deren Kombination entstanden.

Bemerkenswerte Ergebnisse zeigte die Hitzezersetzung der flüssigen gemischten Peroxyde B ($R' = C_6H_5$), die fast ausschließlich in einer Art Käfigreaktion zu einem einzigen Reaktionsprodukt, dem Benzoat eines ω -Oxy-fettsäure-esters führt.

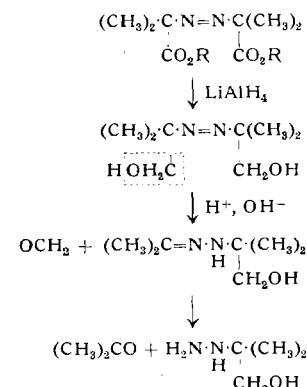
¹⁴⁾ Denkt man sich Pyridin durch Chinolin ersetzt, so kommt man analog zur Bildung von 2- und 4-Chinolinen.
¹⁵⁾ St. Goldschmidt u. K. Dachs, Chem. Ber. 88, 583 [1955].

¹⁵⁾ St. Goldschmidt u. K. Dachs, Chem. Ber. 88, 583 [1955].



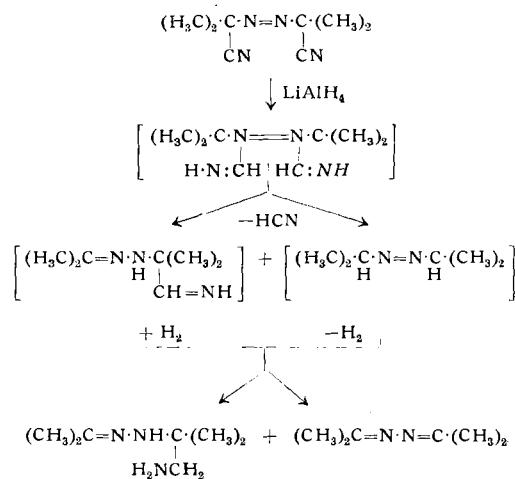
Neuerdings haben wir uns mit der Frage beschäftigt, wie der Zerfall aliphatischer Azo-Verbindungen, der unter Abspaltung von Stickstoff über freie Radikale führt, durch konstitutive Veränderungen beeinflußt wird. Wir gingen dabei von Derivaten der Azo-isobuttersäure (Ester und Nitril) aus, die bekanntlich bei erhöhter Temperatur in der angegebenen Weise zerfallen, und unterwarfen sie der Reduktion mit Li-alanat¹⁶). Der Azo-isobuttersäureester läßt sich zum Azo-isobutanol reduzieren, das aber keine Neigung zum homolytischen Zerfall mehr zeigt (Destillation im Vacuum unzersetzt). Dagegen ist es

Zerfall des Azoisobuttersäureesters



außerordentlich empfindlich gegen H- bzw. OH-Ionen, durch die es heterolytisch unter Bildung von 1 Mol Formaldehyd aufgespalten wird, wobei schließlich Aceton, Formaldehyd und Oxy-tert.-butylhydrazin entstehen. Bei der Reduktion des Azo-isobuttersäurenitrils unter gleichen Bedingungen lassen sich unzersetzte Primärprodukte der Reduktion überhaupt nicht mehr fassen, da unmittelbar eine Abspaltung von 1 bzw. 2 Mol Cyanwasser-

Zerfall des Azoisobuttersäurenitrils

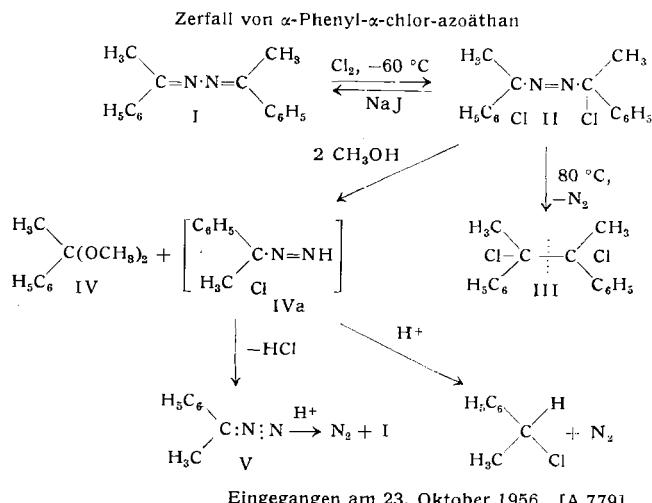


¹⁸⁾ St. Goldschmidt u. W. Sarnecki, Liebigs Ann. Chem. 595, 179 [1955].

stoff eintritt, die unter Bildung von Acetonazin und Aceton-amino-tert.-butyl-hydrazen verläuft (s. unten). Die Neigung zum homolytischen Zerfall ist also bei diesen Azo-Verbindungen vollkommen zu gunsten heterolytischer Abbaureaktionen verschwunden.

Anders verhält sich das α -Phenyl- α -chlor-azoäthan, das durch Chlor-Anlagerung an Acetophenonazin bei -60°C entsteht. Es kann sowohl homolytisch unter Bildung von Stickstoff und sym. Dichlor-diphenyläthan (III), wie auch unter Einwirkung von Alkoholen heterolytisch zerfallen, wobei je nach Reaktionsbedingungen entweder Acetophenonketal (IV) und Phenyl diazoäthan (V) (alkalisch) oder IV und α -Chloräthyl-benzol (VI) (sauer) als Endprodukte der Zersetzung auftreten. Phenyl diazoäthan (V) geht beim Ansäuren unter Stickstoff-Abspaltung in Acetophenonazin (I) über¹⁷⁾.

¹⁷⁾ Mit B. Acksteiner, unveröffentl.



Eingegangen am 23. Oktober 1956 [A 779]

Zuschriften

Darstellung von Estern von tert. Acetylenkarbinolen

Von Dr. J. KLOSA

Aus dem wissenschaftlichen Labor der ASAL, Berlin

Tert. Acetylenkarbinole lassen sich wegen ihrer starken Reaktionsfähigkeit (Anlagerungs- und Umlagerungsmöglichkeit) nicht ohne weiteres nach den üblichen Veresterungsmethoden verestern. Bei der Überprüfung der verschiedenen Veresterungsmöglichkeiten von tert. Carbinolen und speziell tert. Acetylenkarbinolen haben wir die Methode von J. H. Brewster und C. J. Ciotti*) bei letzteren versucht. Es zeigte sich, daß sich die tert. Acetylenkarbinole gut und bequem verestern lassen. Es wurde mit 1 Mol Carbonsäure, 1 Mol Acetylenkarbinol und 1,5–2 Mol Benzolsulfonylchlorid oder Toluolsulfonylchlorid, bezogen auf die Carbonsäure, in wasserfreiem Pyridin gearbeitet. Die Veresterung war zwar auch bei Gegenwart von Pyridin mit Säurechloriden nach der üblichen Arbeitsweise möglich, jedoch ergab die neuere Methode reinere Endprodukte sowie bessere Ausbeuten. Präparativ erübrigte sich die oft umständliche Darstellung der Säurechloride. Es wurden verestert:

Tert. Acetylenkarbinole	Carbonsäuren	Ester
3-Methyl-pentin-1-ol-(3) ...	p-Nitrobenzoësäure	Fp: 69–71 °C
3-Methyl-pentin-1-ol-(3) ...	Essigsäure	Kp ₇₆₀ = 151–153
3-Methyl-pentin-1-ol-(3) ...	n-Buttersäure	Kp ₇₆₀ = 180–182
3-Methyl-pentin-1-ol-(3) ...	Benzoesäure	Kp ₁₂ = 136–138
3-Methyl-butin-1-ol-(3) ...	Benzoesäure	Kp ₁₂ = 118–120
1-Athinyl-cyclohexanol ...	Benzoesäure	Fp: 60 °C
1-Brom-äthinyl-cyclohexanol	p-Nitrobenzoësäure	Fp: 90–92 °C

Eingegangen am 14. Januar 1957 [Z 434]

Über „violetten Fluorwasserstoff“

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dipl.-Chem. H. SAUER
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Unter Stickoxyd nehmen Lösungen von salzartigen Nitrosyl-Verbindungen ($\text{NO}^+\text{SO}_4\text{H}^-$, $\text{NO}^+\text{AlCl}_4^-$, $\text{NO}^+\text{SbCl}_6^-$) in nicht solvolysierenden Lösungsmitteln (H_2SO_4 , H_3PO_4 , flüss. SO_2) eine tief blaue Farbe an, deren Intensität bei gleichzeitigem Umschlag über violett nach karmirrot beim Abkühlen stark zunimmt. Hierbei bilden sich aus Stickoxyd-Molekülen und Stickoxyd-Kationen Salze des N_2O_2^+ -Kations¹⁾, das in zwei „elektronen-isomeren“ Formen existiert.

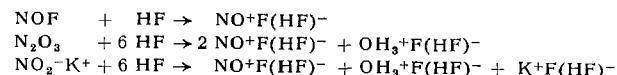
Durch diese charakteristische Reaktion des NO^+ -Ions läßt sich auch — ebenso wie durch die Ausfällung von Nitrosylperchlorat mittels Perchlorsäure²⁾ — nachweisen, daß Lösungen von Nitrosyl-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 6214 [1955].

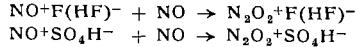
²⁾ F. Seel, B. Ficke, L. Riehl u. E. Völk, Z. Naturforsch. 8b, 607 [1953], vgl. auch F. Seel, diese Ztschr. 68, 272 [1956].

²⁾ Es kann sogar wasserhaltige, 70proz. Perchlorsäure angewandt werden.

fluorid, Distickstofftrioxyd oder Alkalimetallnitrit in flüssigem Fluorwasserstoff salzartiges Nitrosylhydrogenfluorid, $\text{NO}^+\text{F}(\text{HF})_n^-$, enthalten:



Der durch die Stickoxyd-Reaktion entstehende „violette Fluorwasserstoff“ ist ein Analogon der „blauen Schwefelsäure“, die beim Bleikammerverfahren unter für den Betrieb ungünstigen Bedingungen (Mangel an Wasser und Sauerstoff) entstand³⁾:



Erstmals wurde „Stickoxyd-nitrosylhydrogenfluorid“ (gemeinsam mit L. Riehl) beim Eintragen von Nitrit in ein flüssiges Gemisch von Fluorwasserstoff und Schwefeldioxyd beobachtet. Diese Umsetzung entspricht der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure ($\text{NO}^+\text{SO}_4\text{H}^-$) durch Schwefeldioxyd zu Stickoxydnitrosylhydrogensulfat (Entstehung von blauer Schwefelsäure beim Bleikammerverfahren). Am einfachsten läßt sich „violetter Fluorwasserstoff“ durch Einleiten von nitrosen Gasen ($\text{NO} + \text{NO}_2$) mit Stickoxyd-Überschuß in flüssigen Fluorwasserstoff darstellen, entsprechend einer gleichartigen Umsetzung in Schwefelsäure, die zu blauer Säure führt. Auch in anderer Hinsicht zeigt sich hinsichtlich des chemischen Verhaltens die weitgehende Übereinstimmung der Lösungen von Stickoxyden und Nitriten in flüssigem Fluorwasserstoff mit Lösungen der gleichen Stoffe in konz. Schwefelsäure. So läßt sich auch in flüss. Fluorwasserstoff — natürlich ohne Bedeutung für die analytische Praxis — die Lungesche Nitrometer-Reaktion (Quecksilber-Reduktion) ausführen und hierbei das Auftreten eines tief farbigen Zwischenproduktes beobachten. Die Solvensysteme Fluorwasserstoff und Schwefelsäure können unter gemeinsamen Gesichtspunkten betrachtet werden.

Eingegangen am 15. Januar 1957 [Z 431]

Synthese von Dipeptiden des Arginins⁴⁾

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN und Dipl.-Chem. J. F. DIEHL
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Boissonnas beschrieb eine Synthese von Argininpeptiden⁵⁾, welche auf einen Schutz der Guanido-Gruppe⁶⁾ verzichtet. Z. B. wurden Carbobenzoxyarginyl-argininmethylester-dihydrobromid und Carbobenzoxyarginyl-tryptophanmethylester-hydrochlorid nach der Carbodiimid-Methode gewonnen.

³⁾ Bereits W. Manchot (Z. anorg. Chem. 210, 135 [1953]) betrachtete die farbgebende Komponente der blauen Schwefelsäure als ein Additionsprodukt von Stickoxyd an Nitrosylschwefelsäure. (Vgl. insbes. auch H. Hansen, Dissert. T. H. München, 1935.)

⁴⁾ 4. Mitt. über Peptide (Erscheint an keiner weiteren Stelle). 3. Mitt.: H. Zahn u. J. F. Diehl, Z. Naturforschung, im Druck.

⁵⁾ R. A. Boissonnas, St. Guttmann, J.-P. Waller u. P.-A. Jaquenoud, Experientia 12, 446 [1956].

⁶⁾ M. Bergmann, L. Zervas u. H. Rinke, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 224, 40 [1934]; D. T. Gish u. F. H. Carpenter, J. Amer. chem. Soc. 75, 5872 [1953]; G. W. Anderson, ebenda 75, 6081 [1953].