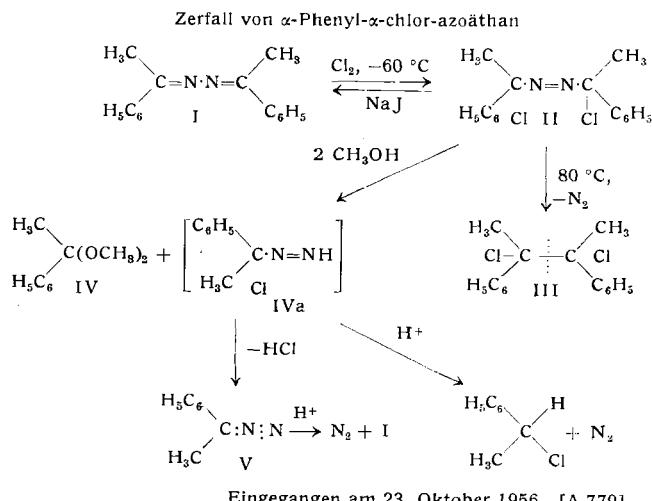


stoff eintritt, die unter Bildung von Acetonazin und Aceton-amino-tert.-butyl-hydrazen verläuft (s. unten). Die Neigung zum homolytischen Zerfall ist also bei diesen Azo-Verbindungen vollkommen zu gunsten heterolytischer Abbaureaktionen verschwunden.

Anders verhält sich das  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -chlor-azoäthan, das durch Chlor-Anlagerung an Acetophenonazin bei  $-60^{\circ}\text{C}$  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  $\alpha$ -Chloräthyl-benzol (VI) (sauer) als Endprodukte der Zersetzung auftreten. Phenyl diazoäthan (V) geht beim Ansäuren unter Stickstoff-Abspaltung in Acetophenonazin (I) über<sup>17)</sup>.

<sup>17)</sup> Mit B. Acksteiner, unveröffentl.



Ein 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. Ciotto<sup>\*)</sup> 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-Nitrobenzoesäure	Fp: 69–71 °C
3-Methyl-pentin-1-ol-(3) ...	Essigsäure	Kp <sub>760</sub> = 151–153
3-Methyl-pentin-1-ol-(3) ...	n-Buttersäure	Kp <sub>760</sub> = 180–182
3-Methyl-pentin-1-ol-(3) ...	Benzoesäure	Kp <sub>12</sub> = 136–138
3-Methyl-butin-1-ol-(3) ...	Benzoesäure	Kp <sub>12</sub> = 118–120
1-Athynyl-cyclohexanol ...	Benzoesäure	Fp: 60 °C
1-Brom-äthynyl-cyclohexanol	p-Nitrobenzoesäure	Fp: 90–92 °C

Ein 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 solvolyzierenden Lösungsmitteln ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , flüss.  $\text{SO}_2$ ) 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  $\text{N}_2\text{O}_2^+$ -Kations<sup>1)</sup>, das in zwei „elektronen-isomeren“ Formen existiert.

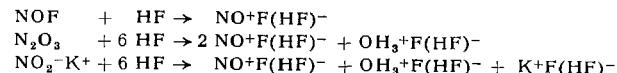
Durch diese charakteristische Reaktion des  $\text{NO}^+$ -Ions läßt sich auch — ebenso wie durch die Ausfällung von Nitrosylperchlorat mittels Perchlorsäure<sup>2)</sup> — nachweisen, daß Lösungen von Nitrosyl-

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 6214 [1955].

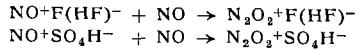
<sup>2)</sup> F. Seel, B. Ficke, L. Riehl u. E. Völk, Z. Naturforsch. 8b, 607 [1953], vgl. auch F. Seel, diese Ztschr. 68, 272 [1956].

<sup>2)</sup> 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) entstand<sup>3)</sup>:



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-Überschluß 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 Lungenesche Nitrometer-Reaktion (Quecksilber-Reduktion) ausführen und hierbei das Auftreten eines tief farbigen Zwischenproduktes beobachten. Die Solvösysteme Fluorwasserstoff und Schwefelsäure können unter gemeinsamen Gesichtspunkten betrachtet werden.

Ein eingegangen am 15. Januar 1957 [Z 431]

### Synthese von Dipeptiden des Arginins<sup>4)</sup>

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

Boissonnas beschrieb eine Synthese von Argininpeptiden<sup>5)</sup>, welche auf einen Schutz der Guanido-Gruppe<sup>6)</sup> verzichtet. Z. B. wurden Carbobenzoxyarginyl-argininmethylester-dihydrobromid und Carbobenzoxyarginyl-tryptophanmethylester-hydrochlorid nach der Carbodiimid-Methode gewonnen.

<sup>3)</sup> 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.)

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

<sup>5)</sup> R. A. Boissonnas, St. Gutmann, J.-P. Waller u. P.-A. Jaquenoud, Experientia 12, 446 [1956].

<sup>6)</sup> 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].

Wir haben Carbobenzoxyglycyl-L-argininbenzylester-hydrochlorid aus Z-Glycinazid (Z = Carbobenzoxy-Rest  $C_6H_5CH_2OCO-$ ) bzw. Z-Glycin und L-Argininbenzylester nach der Azid- und nach der Carbodiimid-Methode dargestellt, als Flavianat charakterisiert und durch Hydrierung in Glycyl-L-argininacetat übergeführt. Da der gebildete Z-Peptidester als Salz vorliegt haben wir ihn sehr wirksam und verlustfrei durch multiplikative Verteilung zwischen Essigester und Wasser gereinigt.

**L-Argininbenzylester-hydrochlorid.** In die Suspension von 0,05 Mol L-Argininhydrochlorid in 250 cm<sup>3</sup> Benzylalkohol wurde bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Nach Zugabe von 80 cm<sup>3</sup> Benzol wurde bei 80–100 °C destilliert, zuletzt i.V. Einleiten von HCl und Benzol-Zugabe wurden dreimal wiederholt. Abschließend wurde die Badtemperatur auf 130 °C erhöht, so daß die Hauptmenge des Benzylalkohols ebenfalls abdestillierte. Mit 100 cm<sup>3</sup> Äther fiel eine sirupöse Masse aus, die neben dem Ester noch etwas Arginin enthielt. Nach Abdekantieren und Umfällen aus Äther wurde der Niederschlag in etwas Eiswasser gelöst und unter Eiskühlung bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Bicarbonatlösung versetzt. Argininbenzylester-monohydrochlorid fiel kristallin aus. Fp 152 °C (Zers.), R<sub>f</sub> = 0,42 in SBA (Sekundärbutanol: Ameisensäure: Wasser = 75:15:10), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -9,2° (c 1,9 in 40 proz. Äther). Ausbeute 61 % d.Th. (C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·HCl (300,8), ber. Gesamt-N 18,63, Van Slyke-N 4,65; gef. Gesamt-N 18,90, Van Slyke-N 4,58). Das sirupöse Dihydrochlorid gibt mit Methylorange aus wässriger Lösung ein kristallines Dihelianthat, das nach Umkrist. aus Methanol bei 135 °C sintert und bei 202 °C unter Zers. schmilzt. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·2C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S (875), ber. C 56,28 H 5,76, N 16,01; gef. C 55,40, H 5,62, N 15,73.

**Azid-Methode:** 0,01 Mol Argininbenzylester-dihydrochlorid und 0,01 Mol Triäthylamin in 20 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, wurde bei 0 °C

mit 0,01 Mol Z-Glycinazid in 50 cm<sup>3</sup> Essigester vereinigt. Nach 24 h im Eissebrann und 3 Tagen bei etwa 15 °C wurde die Reaktionslösung i.V. eingedampft, der zurückbleibende Sirup in wasser-gesättigtem Essigester aufgenommen und der multiplikativen Verteilung (Craig) zwischen Essigester und Wasser unterworfen. Diejenigen Fraktionen, die nur eine Substanz vom R<sub>f</sub> = 0,86 (SBA) enthielten, wurden vereinigt, i.V. eingedampft, in etwas wässrigem Äther gelöst und mit einem Überschuß wässriger Flaviansäure-Lösung gefällt. Ausbeute an Carbobenzoxyglycyl-L-arginin-benzylester-flavianat 70 % d.Th., Fp 164–165 °C (aus 70 proz. Äther). C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (769,7), ber. C 51,49, H 4,58, N 12,73; gef. C 51,86, H 4,55, N 12,70.

Katalytische Hydrierung des in Methanol/Eisessig gelösten Z-Peptidester-hydrochlorids an Pd-Mohr lieferte Glycyl-L-arginin-acetat<sup>7</sup>) in 42 % Ausbeute, bezogen auf Carbobenzoxy-glycinhydrazid.

**Carbodiimid-Methode:** 0,01 Mol Z-Glycin in 10 cm<sup>3</sup> Acetonitril gelöst, wurden mit 0,015 Mol Argininbenzylester-di-hydrochlorid und 0,015 Mol Triäthylamin in 15 cm<sup>3</sup> Äther und mit 0,012 Mol Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Nach 18 h wurde mit Essigsäure geschüttelt und von Dicyclohexylharnstoff abfiltriert. Das i.V. zum Sirup eingedampfte Filtrat wurde, wie bei der Azid-Methode beschrieben, weiterbehandelt. Aus der 1. Essigesterfraktion kristallisierten 14,7 % N-(Carbobenzoxyglycyl)-N,N'-dicyclohexylharnstoff<sup>7</sup>) aus. Die Fällung der R<sub>f</sub> = 0,86-Fraktionen mit Flaviansäure lieferte 66 % des beschriebenen Flavianat.

Eingegangen am 22. Januar 1957 [Z 432]

<sup>7)</sup> K. Hofmann, A. Rheiner u. W. D. Peckham, J. Amer. chem. Soc. 78, 238 [1956].

## Versammlungsberichte

### Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

am 14. Dezember 1956

Anlässlich der Eröffnung des zweiten Erweiterungsbaus am Chemischen Laboratorium wurde ein wissenschaftliches Kolloquium abgehalten. 20 Kurzberichte von Institutsmitgliedern behandelten wissenschaftliche Arbeiten des Institutes. Aus den Vorträgen:

**J. JANDER** und **E. KURZBACH:** Die Disproportionierung der Halogene in flüssigem Ammoniak (vorgetr. von J. Jander).

Nach Besprechung der Reaktion zwischen Jod und flüssigem Ammoniak<sup>1)</sup> wurde ausführlicher auf die Reaktion von Chlor mit flüssigem Ammoniak eingegangen<sup>2)</sup>. Zur Reinigung der durch Einleiten von Chlor in flüssigen Ammoniak entstehenden Chloramin-Lösungen von Ammoniumchlorid destilliert man zunächst bei -60 °C und 100 Torr den gesamten Ammoniak an einen mit flüssiger Luft gekühlten Finger; im Hochvakuum folgen ihm 90 % des Chloramins. Die restlichen 10 % hinterbleiben im Ammoniumchlorid.

Bei der Reaktion zwischen Brom und flüssigem Ammoniak entstehen bei -78 °C neben Ammoniumbromid mindestens zwei Bromstickstoff-Verbindungen, die im Gleichgewicht stehen. Tiefe Temperatur und größere Konzentration lassen eine rote Lösung, höhere Temperatur (-50 °C) und kleinere Konzentration eine hellgelbe Lösung auftreten. Die gelben Lösungen zersetzen sich bei -70 °C, -60 °C und -50 °C unter Stickstoff-Entwicklung nach der 1. Ordnung. Beim Abziehen des Ammoniaks hinterlassen alle Lösungen neben Ammoniumbromid eine tiefrotviolette Substanz. Soweit bisher feststellbar, zeigen die genannten Bromstickstoff-Verbindungen die für das gelbe NH<sub>2</sub>Br<sup>3</sup>) und für das rote NBr<sub>3</sub>·6NH<sub>3</sub><sup>4</sup>) geforderten Eigenschaften.

**G. BRAUER** und **R. LESSER:** Carbonitride des Niobs (vorgetr. von R. Lesser).

Die Phasenverhältnisse im System Nb—NbC—NbN zwischen 1250 und 1450 °C wurden untersucht. Dabei wurde das bekannte binäre System Nb—NbC, besonders hinsichtlich der Lage der Phasengrenzen nochmals überarbeitet. Die Carbide wurden aus rein-

stem Niob-Pulver und Ruß in einem Hochfrequenzofen bei rd. 2000 °C und 10<sup>-5</sup> Torr hergestellt.

Zur Darstellung von Carbonitriden wurden entsprechende Niobcarbide mit verschiedenen Stickstoff-Mengen bei 1250–1450 °C nitritiert. An diesen Präparaten wurde der Verlauf der Phasengrenzen röntgenographisch festgelegt.

Es zeigte sich, daß das Niob in der  $\alpha$ -Metallphase (A-2-Typ) nur sehr wenig Kohlenstoff und Stickstoff unter Erhaltung der kubischen Struktur einbauen kann. Die hexagonale  $\beta$ -Phase des Niobcarbids und die des Nitrid-Systems (L-3-Typ) bilden im ternären Bereich eine vollständige Mischkristallreihe. Das gleiche gilt für die kubischen Carbide und Nitride der  $\delta$ -Phase (B-1-Typ). Die tetragonale  $\gamma$ -Nitrid-Phase des Niobs, die in ihrer Struktur nur wenig von der kubischen  $\delta$ -Phase verschieden ist, hat auch im ternären System einen selbständigen, allerdings nur kleinen Existenzbereich. Zwischen den homogenen Phasen liegen Zweiphasengebiete ( $\alpha + \beta$ ,  $\beta + \delta$ ,  $\beta + \gamma$ ,  $\gamma + \delta$ ) und ein Dreiphasengebiet ( $\beta + \gamma + \delta$ ).

**G. BRAUER** und **HORST MÜLLER:** Lösungen von Germanium(IV)-oxyd in Säuren (vorgetr. von H. Müller)<sup>5)</sup>.

**G. BRAUER**, **H. GRADINGER**, **K. GINGERICH** und **RAINER MÜLLER:** Mischphasen bei Seltenerdoxyden (vorgetr. von G. Brauer).

Bei den Seltenerdoxyden kommen die Formeltypen des Dioxyds, MO<sub>2</sub>, des Sesquioxids, MO<sub>1,5</sub>, des Monoxyds, MO, und Sondertypen zwischen Di- und Sesquioxid, MO<sub><2</sub>, vor. Sie bilden in verschiedener Weise untereinander und mit den Oxyden verwandter Elemente, z. B. mit den Erdalkalioxyden, den Uranoxyden oder mit ThO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>, Mischkristalle. Im Falle von Isotypie oder Homotypie der Partner sind solche Mischkristalle meist kontinuierlich oder sehr ausgedehnt. Jedoch wird Mischkristallbildung auch bei Heterotypie der Partner in beträchtlichem Ausmaß beobachtet. Es lassen sich besondere kristallchemische Feinheiten verfolgen. Bei den Monoxyden, die in reinem Zustand nicht unmittelbar zugänglich sind, hat sich das Prinzip der Stabilisierung durch ein geeignetes Wirtsgitter bewährt.

<sup>1)</sup> O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3025 [1900].

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 280, 264 [1955].

<sup>3)</sup> W. Moldenhauer, M. Burger, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1615 [1929].

<sup>4)</sup> M. Schmeisser, Z. anorg. Chem. 246, 284 [1941].

<sup>5)</sup> Vgl. Z. anorg. Chem. 287, 71 [1956].