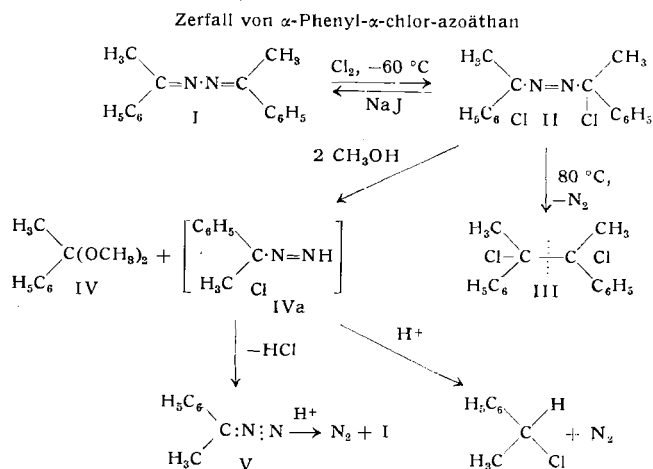


stoff eintritt, die unter Bildung von Acetonazin und Aceton-amino-tert.-butyl-hydrason verläuft (s. unten). Die Neigung zum homolytischen Zerfall ist also bei diesen Azo-Verbindungen vollkommen zu gunsten heterolytischer Abbaureaktionen verschwunden.

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 Ansäuern unter Stickstoff-Abspaltung in Acetophenonazin (I) über¹⁷⁾.

¹⁷⁾ Mit B. Acksteiner, unveröffentl.



Zuschriften

Darstellung von Estern von tert. Acetylen-carbinolen

Von Dr. J. KLOSA

Aus dem wissenschaftlichen Labor der ASAL, Berlin

Tert. Acetylen-carbinole 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. Acetylen-carbinolen haben wir die Methode von J. H. Brewster und C. J. Ciotti*) bei letzteren versucht. Es zeigte sich, daß sich die tert. Acetylen-carbinole gut und bequem verestern lassen. Es wurde mit 1 Mol Carbonsäure, 1 Mol Acetylen-carbinol 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 erübrigt sich die oft umständliche Darstellung der Säurechloride. Es wurden verestert:

Tert. Acetylen-carbinole	Carbonsäuren	Ester
3-Methyl-pentin-1-ol-(3) ..	p-Nitrobenzoesäure	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) ..	Benzoessäure	Kp ₁₂ = 136–138
3-Methyl-butin-1-ol-(3) ...	Benzoessäure	Kp ₁₂ = 118–120
1-Äthynyl-cyclohexanol ...	Benzoessäure	Fp: 60 °C
1-Brom-äthynyl-cyclohexanol	p-Nitrobenzoesäure	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 solvolyisierenden Lösungsmitteln (H_2SO_4 , H_3PO_4 , flüss. SO_2) eine tief blaue Farbe an, deren Intensität bei gleichzeitigem Umschlag über violett nach karminrot beim Abkühlen stark zunimmt. Hierbei bilden sich aus Stickoxyd-Molekeln und Stickoxyd-Kationen Salze des N_2O_2^+ -Kations¹⁾, das in zwei „elektronen-isomeren“ Formen existiert.

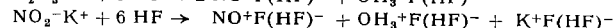
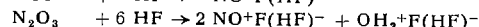
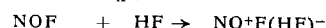
Durch diese charakteristische Reaktion des NO^+ -Ions läßt sich auch — ebenso wie durch die Ausfällung von Nitrosylperchlorat mittels Perchlorsäure²⁾ — nachweisen, daß Lösungen von Nitrosyl-

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

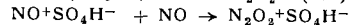
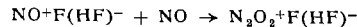
¹⁾ F. Seel, B. Ficke, L. Riehl u. E. Völkl, Z. Naturforsch. 8b, 607 [1953], vgl. auch F. Seel, diese Ztschr. 68, 272 [1956].

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 „violetten Fluorwasserstoff“ ist ein Analogon der „blauen Schwefelsäure“, die beim Bleikammervorgang 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 Bleikammervorgang). 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 Lungeische Nitrometer-Reaktion (Quecksilber-Reduktion) ausführen und hierbei das Auftreten eines tief farbigen Zwischenproduktes beobachten. Die Solvosysteme 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.

⁴⁾ 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.)

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

⁶⁾ R. A. Boissonnas, St. Guttmann, J.-P. Waller u. P.-A. Jaquenoud, Experientia 12, 446 [1956].

⁷⁾ M. Bergmann, L. Zervas u. H. Rinke, Hoppe-Seyler's 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 Carbobenzoxylglycyl-L-argininbenzylester-hydrochlorid aus Z-Glycinazid (Z = Carbobenzoxyl-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 cm³ Benzylalkohol wurde bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Nach Zugabe von 80 cm³ 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 cm³ Äther fiel eine sirupöse Masse aus, die neben dem Ester noch etwas Arginin enthielt. Nach Abdekantieren und Umfällen aus Äthanol/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.), $R_f = 0,42$ in SBA (Sekundärbutanol: Ameisensäure: Wasser = 75:15:10), $[\alpha]_D^{25} = -9,2^\circ$ (c 1,9 in 40proz. Äthanol). Ausbeute 61 % d.Th. ($C_{13}H_{20}O_2N_4 \cdot HCl$ (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 Diheliantat, das nach Umkrist. aus Methanol bei 135 °C sintert und bei 202 °C unter Zers. schmilzt. $C_{13}H_{20}O_2N_4 \cdot 2C_{14}H_{15}O_3N_3S$ (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 cm³ Äthanol gelöst, wurde bei 0 °C

mit 0,01 Mol Z-Glycinazid in 50 cm³ Essigester vereinigt. Nach 24 h im Eisbrenk und 3 Tagen bei etwa 15 °C wurde die Reaktionslösung i.V. eingedampft, der zurückbleibende Sirup in wassergesättigtem Essigester aufgenommen und der multiplikativen Verteilung (Craig) zwischen Essigester und Wasser unterworfen. Diejenigen Fraktionen, die nur eine Substanz vom $R_f = 0,86$ (SBA) enthielten, wurden vereinigt, i.V. eingedampft, in etwas wäßrigem Äthanol gelöst und mit einem Überschuß wäßriger Flaviansäure-Lösung gefällt. Ausbeute an Carbobenzoxylglycyl-L-argininbenzylester-flavianat 70 % d.Th., Fp 164–165 °C (aus 70proz. Äthanol). $C_{23}H_{29}O_5N_5 \cdot C_{10}H_6O_3N_2S$ (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-argininacetat⁷⁾ in 42 % Ausbeute, bezogen auf Carbobenzoxyl-glycinhydrazid.

Carbodiimid-Methode: 0,01 Mol Z-Glycin in 10 cm³ Acetonitril gelöst, wurden mit 0,015 Mol Argininbenzylester-di-hydrochlorid und 0,015 Mol Triäthylamin in 15 cm³ Äthanol 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-(Carbobenzoxylglycyl)-N,N'-dicyclohexylharnstoff⁷⁾ aus. Die Fällung der $R_f = 0,86$ -Fraktionen mit Flaviansäure lieferte 66 % des beschriebenen Flaviansats.

Eingegangen am 22. Januar 1957 [Z 432]

⁷⁾ 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

Anlaßlich 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 Ammoniak¹⁾ wurde ausführlicher auf die Reaktion von Chlor mit flüssigem Ammoniak eingegangen²⁾. 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 tiefviolette Substanz. Soweit bisher feststellbar, zeigen die genannten Bromstickstoff-Verbindungen die für das gelbe $NH_2Br^3)$ und für das rote $NBr_3 \cdot 6NH_3^4)$ 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^{-5} Torr hergestellt.

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

Es zeigte sich, daß das Niob in der α -Metallphase (A-2-Typ) nur sehr wenig Kohlenstoff und Stickstoff unter Erhaltung der kubischen Struktur einbauen kann. Die hexagonale β -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 δ -Phase (B-1-Typ). Die tetragonale γ -Nitrid-Phase des Niobs, die in ihrer Struktur nur wenig von der kubischen δ -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. Müller⁵⁾).

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

Bei den Seltenerdoxyden kommen die Formeltypen des Dioxids, MO_2 , des Sesquioxids, $MO_{1,5}$, des Monoxids, MO , und Sonderarten zwischen Di- und Sesquioxid, $MO_{1,2}$, vor. Sie bilden in verschiedener Weise untereinander und mit den Oxyden verwandter Elemente, z. B. mit den Erdalkalioxyden, den Uranoxyden oder mit ThO_2 und ZrO_2 , Mischkristalle. Im Falle von Isotypie oder Homotypie der Partner sind solche Mischkristallreihen meist kontinuierlich oder sehr ausgedehnt. Jedoch wird Mischkristallbildung auch bei Heterotypie der Partner in beträchtlichem Ausmaß beobachtet. Es lassen sich besonders kristalchemische Feinheiten verfolgen. Bei den Monoxiden, die in reinem Zustand nicht unmittelbar zugänglich sind, hat sich das Prinzip der Stabilisierung durch ein geeignetes Wirtsgitter bewährt.

⁵⁾ Vgl. Z. anorg. Chem. 287, 71 [1956].

¹⁾ O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3025 [1900].

²⁾ Z. anorg. Chem. 280, 264 [1955].

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

⁴⁾ M. Schmeisser, Z. anorg. Chem. 246, 284 [1941].