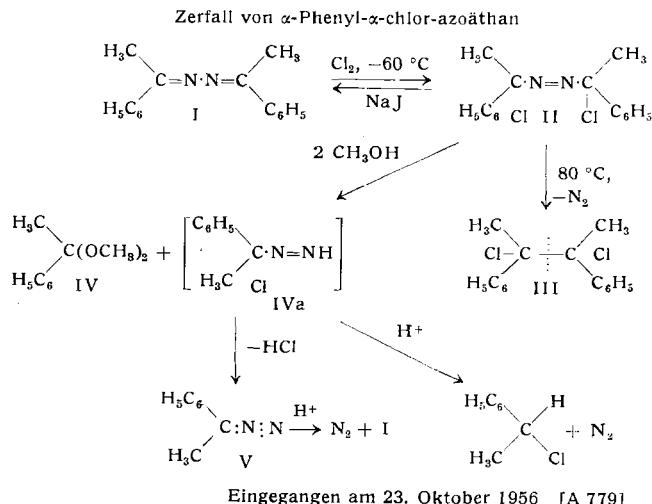


stoff eintritt, die unter Bildung von Acetonazin und Aceton-amino-tert.-butyl-hydrazen verläuft (s. unten). Die Neigung zum homolytischen Zerfall ist also bei diesen Azo-Verbindungen vollkommen zu gunsten heterolytischer Abbaureaktionen verschwunden.

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.

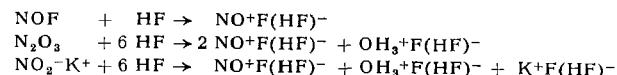
Durch diese charakteristische Reaktion des NO^+ -Ions läßt sich auch — ebenso wie durch die Ausfällung von Nitrosylperchlorat mittels Perchlorsäure²⁾ — nachweisen, daß Lösungen von Nitrosyl-

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

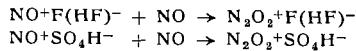
²⁾ F. Seel, B. Ficke, L. Riehl u. E. Völk, Z. Naturforsch. 8b, 607 [1953], vgl. auch F. Seel, diese Ztschr. 68, 272 [1956].

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].