

der wichtigsten Spaltprodukte mit Halbwertszeiten über 5 h leistet die angegebene Methode gute Dienste.

Auch andere Autoren¹³⁾ haben mit einfachen Lösungsmittelgemischen wie z. B. Äthanol, Methanol, Ammoniumrhodanid-Lösung oder Eisessig-, Salzsäure-Mischungen Uran-Spaltprodukte papierchromatographisch getrennt. Die ohne Gruppentrennung hergestellten Chromatogramme zeigen jedoch, daß sich die Flecke der einzelnen Elemente

¹³⁾ N. Matsuura, Japan Analyst 4, 243 [1955]; S. Nakano, Bull. chem. Soc. Japan 29, 219 [1956].

vielfach überschneiden, so daß keine befriedigenden Trennungen erzielt werden.

Die quantitative Auswertung von Chromatogrammen, die nach dem hier beschriebenen Verfahren entwickelt wurden, dürfte für eine Reihe von Spaltprodukten ohne weiteres möglich sein, erfordert indessen jedoch weitere Arbeit.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

Ein eingegangen am 1. April 1957 [A 810]

Zuschriften

Methylierung von Aminen durch Diazomethan unter Borfluorid-Katalyse

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Dr. W. RUNDEL und cand. chem. H. HUBER-EMDEN

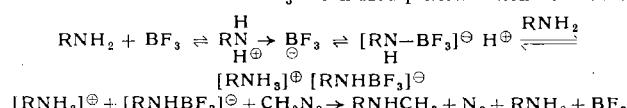
Institut für Angewandte Chemie und Chemisches Institut der Universität Tübingen

Diazomethan wird überraschenderweise in Anwesenheit von Methylamin durch Borfluorid-ätherat nicht unter Polymethylen-Bildung zersetzt¹⁾. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach Verbrauch des Diazomethans lieferte neben unverändertem Methylamin dessen Methylierungsprodukte, Dimethyl- und Trimethylamin.

Weitere Versuche ergaben, daß diese Reaktion nicht auf Methylamin beschränkt ist, sondern sich allgemein zur Methylierung von Aminen der verschiedensten Konstitution anwenden läßt, z. B. Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Cyclohexylamin, Anilin, N-Methylanilin, Piperidin, Morphin, Phenylhydrazin usw. Geht man von primären Aminen aus, so erhält man meist Gemische aus methylierten sek. und dimethylierten tert. Aminen neben etwas unverändertem Ausgangsamin. Sekundäre Amine liefern die methylierten tert. Amine neben unverändertem Ausgangsprodukt. Die Ausbeuten an methylierten Produkten sind gut.

Zweckmäßig arbeitet man in reinen Aminen bzw. mit Amin-Lösungen in wasserfreien inerten Lösungsmitteln (Äther, Chloroform) und leitet zwischen -80 °C und Zimmertemperatur Diazomethan gasförmig ein bzw. gibt es gelöst zu. Als BF₃-Zusatz genügen katalytische Mengen des Ätherats. Auch andere Bor-Verbindungen, z. B. Borsäureester des Trichloräthans sowie auch aluminiumorganische Verbindungen erwiesen sich als wirksam.

In Übereinstimmung mit Beobachtungen von R. Kuhn und Mitarb.²⁾ über die Einwirkung von Diazomethan auf Aminosäuren und Th. Wieland und H. Peil³⁾ (Einwirkung auf wäßriges Ammoniak) nehmen wir an, daß auch in unserm Fall die eigentliche Methylierung an der Ammonium-Form – hier über Gleichgewichte mit teilweise dissoziierten BF₃-Amin-Komplexen – sich vollzieht:



Für das Vorliegen solcher Gleichgewichte spricht, daß stets Amin-Gemische erhalten werden, sowie, daß die Methode beim Diphenylamin, von dem keine stabilen BF₃-Komplexe bekannt sind, versagt. Damit ist zugleich die Grenze der Anwendbarkeit unserer neuen Methode aufgezeigt.

Die ausführlichen Ergebnisse werden in den Chemischen Beiträgen veröffentlicht. Eingegangen am 20. August 1957 [Z 504]

¹⁾ Eine Reaktion, die ohne Amin nahezu quantitativ, unter Umständen mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, s. H. Meerwein, diese Ztschr. 60, 78 [1948]; S. W. Cantor u. R. C. Osthoff, J. Amer. chem. Soc. 75, 931 [1953]. – ²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1333 [1937]; Chem. Ber. 83, 420 [1950]; 85, 38 [1952]. – ³⁾ Chem. Ber. 89, 2408 [1956].

Über Zinn-Acylen-Verbindungen

Von Prof. Dr.-Ing. H. HARTMANN und Dipl.-Chem. H. HONIG

Anorganisch-Chemisches Institut der T. H. Braunschweig

Die symmetrischen Zinn-acetylen-Verbindungen der Formel (R)₃Sn-C≡C-Sn(R)₃ konnten durch Umsetzung von Tri-p-tolylzinnchlorid, Tri-o-tolylzinnchlorid, Tribenzylzinnchlorid und Tri-p-chlorphenyl-zinnbromid mit Acetylen-dimagnesiumdibromid in Chloroform oder mit Mononatriumacetylid in flüssigem Am-

moniak dargestellt werden. Es sind gut kristallisierende, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Substanzen. Schmelzpunkte aus Petroläther:

(1,2-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-Sn(1,2 CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃	143 °C unkor.
(1,4-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-Sn(1,4 CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃	149 °C unkor.
(C ₆ H ₅ -CH ₂) ₃ Sn-C≡C-Sn(C ₆ H ₅ -CH ₂) ₃	94 °C unkor.
(p-Cl-C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-Sn(p-Cl-C ₆ H ₄) ₃	191 °C unkor.

Starkes Alkali spaltet die Verbindungen unter Acetylen-Verlust zu den Hydroxyden (R)₃SnOH. Die unsymmetrischen aliphatischen und aromatischen sowie substituierten aromatischen Zinn-acetylen-Verbindungen der Formel (R)₃Sn-C≡C-R' können durch Umsatz von Triphenyl-zinnchlorid, Triäthyl-zinnchlorid, Tri-p-tolylzinnchlorid und Tri-p-chlorphenyl-zinnbromid mit Phenylacetylen-magnesiumbromid in Chloroform erhalten werden.

Bei den aromatischen Verbindungen handelt es sich um gut kristallisierende Verbindungen, die aus Äthanol umkristallisiert wurden. Die aliphatischen Verbindung ist eine wasserklare Flüssigkeit:

(C ₆ H ₅) ₃ Sn-C≡C-C ₆ H ₅	Fp = 62 °C unkor.
(C ₂ H ₅) ₃ Sn-C≡C-C ₆ H ₅	Kp ₁₅ = 162 °C unkor.
(1,4-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-C ₆ H ₅	Fp = 106 °C unkor.
(p-Cl-C ₆ H ₄) ₃ Sn-C≡C-C ₆ H ₅	Fp = 132 °C unkor.

Alle vier Verbindungen lassen sich wie die symmetrischen durch Alkali spalten. Eingegangen am 12. August 1957 [Z 502]

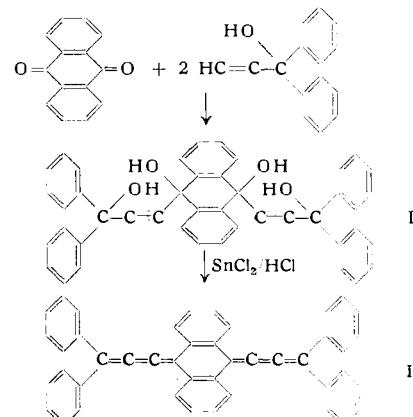
Synthese von Bis-Kumulenen Über das 9,10-Bis-(3,3-diphenyl-propadienyliden)-9,10-dihydro-anthracen

Athiinierungsreaktionen, IV. Mitteil.¹⁾

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. G. DANKERT

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Ähnlich wie mit Acetylen und dessen monosubstituierten Derivaten²⁾ setzen sich Chinone mit Alkinolen um. So erhält man aus Äthiinyl-benzhydrol und Antrachinon in Gegenwart von Li-amid in flüssigem Ammoniak 9,10-Dihydroxy-9,10-bis-[3-hydroxy-3,3-diphenyl-1-propinyl]-9,10-dihydro-anthracen (I), das mit SnCl₂-HCl in ein Bis-Kumulen reduziert wird, dessen Kumulen-Ketten



über ein Chinon-System miteinander in Konjugation und Resonanz stehen. Das 9,10-Bis-[3,3-diphenyl-propadienyliden]-9,10-dihydro-anthracen (II) bildet prachtvolle blauschwarze Kristalle mit grünem metallischem Oberflächenglanz vom Fp > 360 °C, die in