

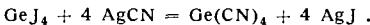
Zur Kenntnis des Germaniumtetracyanids

Von Dr. W. MENZER

Kali-Chemie A.-G., Zentrallaboratorium, Hannover

Germaniumcyanid-Verbindungen sind lediglich in der alkylierten Form mit nur einer Cyanid-Gruppe $R_3 Ge(CN)$ beschrieben worden.

Die erstmalige Darstellung des Germaniumtetracyanids gelang nach:



Germaniumtetrajodid¹⁾ wurde in absolutem thiophen-freien Benzol gelöst und dann wurde im N_2 -Strom AgCN (bei 200 °C im Hochvakuum entgast und getrocknet) zugegeben (auf 1 Mol GeJ_4 16–20 Mole AgCN). Nach 30 h Kochen unter Rückfluß bei 80 °C war die Reaktion beendet. Die benzolische Lösung wurde vom AgJ abfiltriert, der Rückstand mehrfach mit Benzol gewaschen und anschließend 3–4 h mit absol. Dioxan bei Zimmertemperatur digeriert. Die Dioxan-Lösung wurde von dem AgJ und überschüssigen nicht umgesetzten AgCN abfiltriert und im Vakuum bei 20 °C eingedampft. Es hinterblieb ein weißer Rückstand von Germaniumcyanid, der sich nach längerem Stehen auch in inerter Atmosphäre leicht gelblich färbte.

Germaniumtetracyanid wird in Wasser und Alkohol sofort solvolytisch zersetzt. Schon durch Luftfeuchtigkeit wird es hydrolysiert (intensiver HCN-Geruch). $Ge(CN)_4$ ist unlöslich in Benzol, Äther und wasserfreier Blausäure. Beim Erhitzen der Dioxan-Lösung tritt Braunfärbung auf; nach dem Abdampfen der Lösungsmittels verbleibt eine gläserne, dunkelbraune Masse; vermutlich tritt Polymerisation ein. Beim Erhitzen an der Luft verändert $Ge(CN)_4$ sich bei 80–90 °C ebenfalls unter Bildung von dunkelbraun bis schwarzen Zersetzungspunkten.

Die Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität Tübingen, Anorganische Abteilung, durchgeführt.

Prof. Dr. W. Rüdorff danke ich für wertvolle Hinweise und Anregungen.

Eingegangen am 26. September 1958 [Z 678]

¹⁾ H. Bauer u. K. Burschkes, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 277 [1933].

Reaktion ungesättigter Fettsäuren mit Quecksilber(II)-acetat. Anwendung für präparative Trennungen

Von Prof. Dr. E. JANTZEN und Dipl.-Chem. H. ANDREAS

Abteilung für Technische Chemie
des Chemischen Staatsinstituts Hamburg

Die Anlagerung von Quecksilber(II)-salzen, speziell von Acetat, an Doppelbindungen ist bei den Esteren der ungesättigten Fettsäuren in methylalkoholischer Lösung irreversibel oder führt mindestens praktisch einseitig zum Addukt. Ihr Ablauf entspricht sehr nahe einer Reaktion 2. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten werden mit wachsender Kettenlänge kleiner und sind für cis- und trans-Formen sehr verschieden (Ölsäure- und Elaidinsäure-methylester wie 12,5 : 1). Die Addukte werden durch kalte Salzsäure schnell und vollständig unter Regenerierung der ursprünglichen Fettsäureester zerlegt. Elaidinierung von cis-Formen tritt bei der Bildung und Spaltung von Addukten nur in verschwindendem Maß (z. B. bei Ölsäuremethylester zu etwa 1%) ein.

Die Trennung gesättigter und ungesättigter Säuren gelingt, speziell für größere Mengen, durch Bildung des Adduktes in Methylalkohol und durch folgende fraktionierte Extraktion mit Isooctan (oder ähnlichem Kohlenwasserstoff). 98 proz. Produkte bei praktisch vollständiger Ausbeute lassen sich mit wenig Verteilungsvorgängen in Scheidetrichtern erreichen (vgl. W. Richau, Dissertation, Hamburg 1953), da die Verteilungskoeffizienten der Ester und der Addukte sehr verschieden sind (β -Wert = 63 für Stearinsäure-methylester/Addukt des Ölsäure-methylesters in Isooctan/Methylalkohol 95 proz.).

Auch die Adsorption an Kieselgel ist möglich; durch Benzol oder Toluol werden die gesättigten Ester ausgewaschen, während die Addukte festgehalten werden. Diese können anschließend insgesamt mit essigsäure-haltigem (5 %) Äthylalkohol abgelöst werden.

Wünscht man eine Trennung von Monoenen und Dienen, so werden die in der Säule befindlichen, von gesättigten Bestandteilen befreiten Addukte zunächst mit Äthyläther als Laufmittel behandelt; die Addukte der Monoene werden dabei eluiert (Endpunkt mit Diphenylcarbazon als Hg-Reagenz leicht erkennbar). Die höher ungesättigten Verbindungen löst man mit saurem Äthanol ab. So gelang es, aus Olivenöl Linolsäuremethylester (JZ 173, statt 172,5) zu isolieren, der im IR-Spektrum keine trans-Bande zeigte.

Die Trennung von cis- und trans-Formen gelingt auf Grund der verschiedenen Geschwindigkeiten bei der Adduktbildung. Setzt man z. B. ein Gemisch von Ölsäure- und Elaidinsäure-methylester mit unzureichender Hg-acetat-Menge um, so reagiert weit überwiegend die cis-Form. Es gelang, in einer Stufe aus einem gleichteiligen Gemisch der beiden Ester die Hälfte der angewandten Elaidinsäure in einer Reinheit von 96 % zu gewinnen.

Eingegangen am 2. Oktober 1958 [Z 675]

Nitridchloride der Erdalkalimetalle

Von Prof. Dr. P. EHRLICH und Dr. W. DEISSMANN

Chemisches Institut der Universität Gießen

Durch Zusammenschmelzen von Bariumchlorid und Bariumnitrid im molaren Verhältnis 1 : 1 wird die bisher nicht bekannte Verbindung Ba_2NCl erhalten. Im Zustandsdiagramm des Systems $BaCl_2/Ba_3N_2$ zeichnet sie sich durch ein Schmelzpunktsmaximum bei 965 °C aus. Die beiden Eutektika liegen bei 19 Molprozent Ba_3N_2 und 806 °C bzw. bei 77 Molprozent Ba_3N_2 und 860 °C.

Mehrständiges Erhitzen von $CaCl_2$ und Ca_3N_2 im molaren Verhältnis 1 : 1 in verschweißten Eisentiegeln liefert ein homogen ausschendes Präparat, das ein eigenes Röntgendiagramm besitzt. Die Existenz eines Calciumnitridechlorids Ca_2NCl ist damit auch sehr wahrscheinlich.

Die entspr. Strontium-Verbindung zu erhalten, gelang nicht.

Während das dunkle Ba_2NCl sich bereits mit kaltem Wasser zersetzt, zeigt das porzellanartig aussehende Ca_2NCl erst mit heißen verdünnten Mineralsäuren merkliche Reaktion.

Eingegangen am 6. Oktober 1958 [Z 674]

Isolierung von Tyrosinpeptiden aus Seidenfibroin

Von Dr. H. ZUBER*

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Seidenfibroin läßt sich durch Lösen in Cupriäthyldiamin und anschließende Dialyse in eine wasserlösliche Form überführen. Der Abbau mit Chymotrypsin führt dann zur Bildung eines kristallinen Polypeptids^{1, 2)} (Polypeptid B, Peptidlänge 60 Aminosäure-Reste). Dabei fallen etwa 62 % des Gesamtstickstoffs des Fibroins aus der Reaktionslösung in Form eines unlöslichen Niederschlags aus, während etwa 38 % des Gesamtstickstoffs als kleinere Peptide in der Lösung vorliegen. Aus dieser löslichen Peptidfraktion ließen sich durch Hochspannungselektrophorese (pH 6,2) eine neutrale (25 % des Gesamtstickstoffs), saure (10 % des Gesamtstickstoffs) und basische Peptidfraktion (3 % des Gesamtstickstoffs) gewinnen. Durch Hochspannungselektrophorese (pH 1,9) und Papierchromatographie konnten aus der neutralen Peptidfraktion 4 neutrale Tyrosinpeptide (21 % des Gesamtstickstoffs) isoliert werden. Eine qualitative und halbquantitative Aminosäure-Bestimmung lieferte folgende Aminosäure-Zusammensetzung:

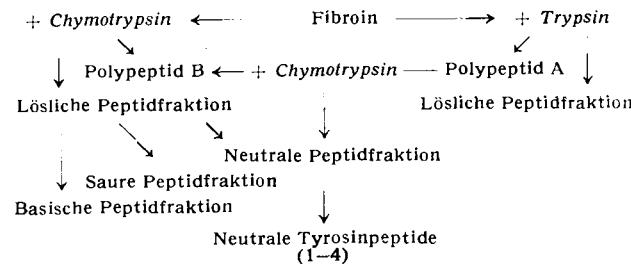
Peptid 1 ($Gly_{10-15}Ala_{10-15}Tyr$)

Peptid 2 (Gly_5Ala_5Val, Tyr)

Peptid 3 (Gly_4Ala_3Tyr)

Peptid 4 (Gly_4Val_2Tyr)

Bei Behandlung des wasserlöslichen Fibroins mit Trypsin entstand ein gel-artiger Niederschlag (Polypeptid A, 83 % des Gesamtstickstoffs), während 17 % des Gesamtstickstoffs in Form kleiner Peptide in Lösung blieben (überwiegend saure und basische Peptide). Die unlösliche Peptidfraktion des Trypsin-Abbaus (Polypeptid A) konnte durch Chymotrypsin-Einwirkung in das



Polypeptid B überführt werden, wobei etwa 30 Gew.% des Polypeptids A als kleinere Peptide abgespalten wurden. Durch Fraktionierung mit der Hochspannungselektrophorese und Papierchromatographie zeigte sich, daß diese lösliche Peptidfraktion in

der Hauptsache aus den oben angeführten 4 Tyrosinpeptiden besteht. Somit scheint das Polypeptid A hauptsächlich aus dem Polypeptid B und den 4 Tyrosinpeptiden aufgebaut zu sein.

Eingegangen am 9. Oktober 1958 [Z 677]

* Ehemals Stipendiat des Internat. Wollsekreariats, London; jetzt Ciba A.G., Basel. — 1) B. Drucker u. S. G. Smith, Nature [London] 175, 197 [1950]; B. Drucker, Ruth Hainsworth u. S. G. Smith, Shirley Inst. Mem. 26, 191 [1953]; F. Lucas, J. T. B. Shaw u. S. G. Smith, Nature [London] 178, 861 [1956]. — 2) E. Waldschmidt-Leitz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 298, 239 [1954], 300, 49 [1955].

Zur Kenntnis von Chlorsulfonsäure-silylestern

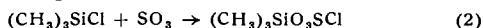
Über Säuren des Schwefels, XIV¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

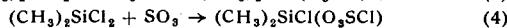
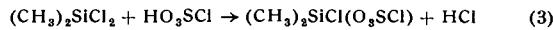
Wir haben dargestellt und untersucht:

Chlorsulfonsäure-trimethylsilylester (I) wurde nach zwei Verfahren gewonnen: 1. Quantitativ durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Trimethyl-chlorsilan und Chlorsulfosäure ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß: $(CH_3)_3SiCl + HO_3SCl \rightarrow HCl + (CH_3)_3SiO_3SCl$ (1)
2. Ebenfalls quantitativ beim langsamen Eindestillieren von reinem SO_3 in gut gekühltes Trimethyl-chlorsilan unter Röhren und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß:



I ist eine farblose, leicht bewegliche und thermisch recht stabile Flüssigkeit ($K_p 168-9^\circ C$; $K_{p12} 66^\circ C$). Der Fp von I, das aus Äther in Form langer Nadeln kristallisiert, liegt bei $-26^\circ C$. Die Verbindung raucht stark an feuchter Luft und wird von Wasser in stürmischer Reaktion zu HCl , H_2SO_4 und Silanol hydrolysiert.

Chlorsulfonsäure-dimethylchlorsilylester (II) entsteht praktisch quantitativ, wie I entweder durch Umsetzung von Chlorsulfosäure oder von Schwefeltrioxyd mit einem Überschuß an Dimethyl-dichlorsilan:



Dimethylsilyl-bis-chlorsulfosäureester (III) wird durch die gleichen Reaktionen, jedoch mit den doppelten Mengen Chlorsulfosäure oder SO_3 zu stöchiometrischen Mengen Dimethyl-dichlorsilan, gebildet:



II und III sind ebenfalls farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die an feuchter Luft stark rauchen und von Wasser sofort zu HCl , H_2SO_4 und Silicon zersetzt werden; II $K_{p12} 68^\circ C$ und III $K_{p12} 101^\circ C$ bzw. $K_{p760} 173^\circ C$.

Die Darstellung der Chlorsulfosäureester des Methylsilantriols ist schwierig. Die Einlagerung von SO_3 in CH_3SiCl_3 verläuft im Vakuum bereits unterhalb $100^\circ C$ wieder rückläufig. Ebenso geben die Produkte aus Methyl-trichlorsilan und Chlorsulfosäure bei der Destillation SO_3 ab. Nur der Mono-chlorsulfosäureester (IV) konnte rein erhalten werden: $CH_3SiCl_2(O_3SCl)$; ($K_{p12} 66^\circ C$).

I bis IV lösen sich gut in trockenen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Tetrahydrofuran). Mit Wasser, Alkoholen, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstehen Derivate der Schwefelsäure, Alkylschwefelsäure, Polythionsäuren und Amidosulfonsäure.

Analog zur sulfurierenden Wirkung der Chlorsulfosäure und ihrer Alkyester bieten sich die beschriebenen Silylester als lösliche, neutrale Sulfurierungsmittel für aliphatische und aromatische Verbindungen an.

Eingegangen am 16. Oktober 1958 [Z 679]

¹⁾ XIII. Mittell.: M. Schmidt u. Mitarb., s. diese Ztschr. 70, 594 [1958].

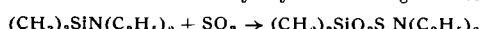
Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Trimethyl-silyl-diäthylamin

Über Säuren des Schwefels, XV¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wir haben Trimethyl-silyldiäthylamin mit SO_3 glatt zu einem Diäthylamidosulfosäure-trimethylsilylester umlagern können:



Die Umsetzung verläuft stark exotherm und praktisch quantitativ. Der gebildete Ester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssig-

keit vom K_{p13} $108^\circ C$, die von Wasser sofort zu Trimethylsilanol und Diäthylamido-sulfosäure hydrolysiert wird. Er ist in den üblichen trockenen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die beschriebene Reaktion vervollständigt die bisher von uns aufgefundenen Umlagerungsreaktionen von Alkylsilan-Derivaten mit SO_3 ^{1,2)}.

Eingegangen am 16. Oktober 1958 [Z 680]

¹⁾ XIV. Mittell.: M. Schmidt u. H. Schmidbaur, diese Ztschr. 70, 657 [1958]. — ²⁾ M. Schmidt u. H. Schmidbaur, diese Ztschr. 70, 469 [1958].

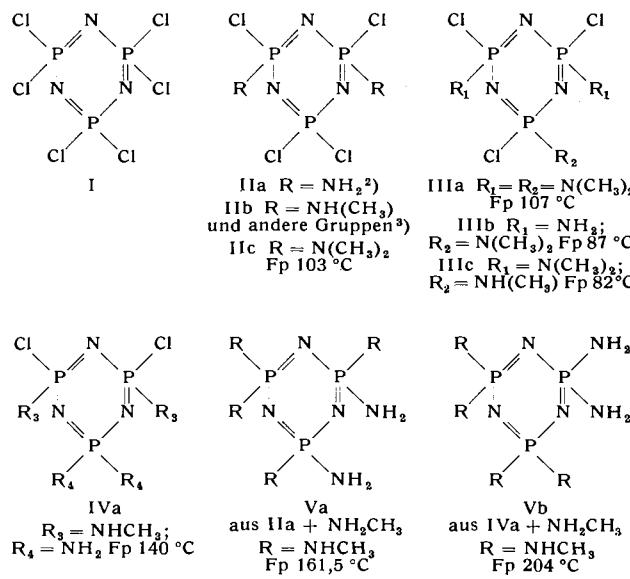
Reaktionen des trimeren Phosphornitrichlorids

Von Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING
und Dipl.-Chem. K. JOHN

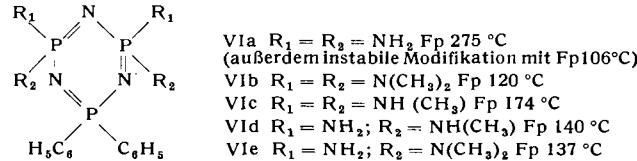
I. Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

Die Chloratome, die an das ebene quasi-aromatische Ringsystem¹⁾ des trimeren Phosphornitrichlorids gebunden sind, lassen sich durch andere Reste substituieren.

Nucleophile Reagentien setzen sich mit I so um, daß 2, 3, 4 oder 6 Cl-Atome ersetzt werden. Besonders leicht lassen sich die beiden ersten Cl-Atome substituieren (II). Durch weitere Reaktion zu III zeigt sich bereits, daß die Substitution nicht prinzipiell paarweise eintritt, wie man lange vermutet hat. Durch vertauschte Reihenfolge bei der weiteren Substitution lassen sich die Isomeren Va und Vb herstellen. Die Auffindung dieser Isomerie macht es sehr wahrscheinlich, daß zunächst Substitution in 1- und 3-Stellung stattfindet. Durch Resonanzeffekte werden dann die Cl-Atome in 5-Stellung gelockert und können entweder teilweise (III) oder vollständig (IV) durch basische Gruppen substituiert werden. Umsetzung mit stärkeren Lewis-Basen führt zum Ersatz der beiden restlichen Cl-Atome in 1- und 3-Stellung (V).



Diese Substitutionsreaktionen verlaufen prinzipiell anders als die Phenyllierung mit Hilfe von Aluminiumchlorid, bei der H. Bode und H. Bach⁴⁾ die paarige Substitution bewiesen haben. Die Einführung von zwei Phenyl-Resten setzt die Reaktionsfähigkeit stark herab; trotzdem können auch hier neben den von Bode und Mitarb. hergestellten Diamiden die Tetramide (VI) erhalten werden.



Eingegangen am 9. Oktober 1958 [Z 676]

¹⁾ Vgl. z. B. L. W. Daasch, J. Amer. chem. Soc. 76, 3403 [1954]; L. O. Brockway u. W. M. Bright, ebenda 65, 1551 [1943]; J. R. Van Wazer, D. P. Ames, E. Fluck, L. Groeneweghe, Symposium on Nuclear Spectroscopy, San Francisco 1958. — ²⁾ Vgl. z. B. H. N. Stokes, Amer. chem. J. 17, 275 [1895]. — ³⁾ H. Bode, H. Bülow u. G. Lienau, Chem. Ber. 87, 547 [1948]. — ⁴⁾ H. Bode u. H. Bach, ebenda 75, 215 [1942].