

## Das System Jodstickstoff/Ammoniak

Von Doz. Dr. J. JANDER

und Dipl.-Chem. EHRENFRIED SCHMID †

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.  
Anorganische Abteilung

Wir haben Suspensionen von Jodstickstoff in flüssigem Ammoniak bei  $-78^\circ\text{C}$  bzw.  $-30^\circ\text{C}$  tensimetrisch abgebaut und den Bodenkörper bei den sich ergebenden sprunghaften Dampfdruckverkleinerungen analysiert. Diese Untersuchungen zeigten, daß von den in der Literatur beschriebenen Jodstickstoff-ammoniakaten  $\text{NJ}_3 \cdot 12 \text{NH}_3^1$ ,  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3^{1,2}$ ,  $\text{NJ}_3 \cdot 2 \text{NH}_3^{1,2}$  und  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3^3$  nur das grüne  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  und das braunrote  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  als besondere Phasen existieren. Das  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  besitzt – abweichend von einer Angabe von C. Hugot<sup>2</sup>) – bei  $-30^\circ\text{C}$  einen Dampfdruck von etwa 170 Torr.

Debye-Scherrer-Aufnahmen unterhalb  $-25^\circ\text{C}$  bestätigen diesen Befund. Präparate der Zusammensetzung  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  und  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  zeigen deutlich voneinander verschiedene und stets reproduzierbare Diagramme, während Proben mit Zusammensetzungen zwischen  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  und  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  entweder die Linien beider Stoffe oder nur diejenigen des  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  (diese treten stets stärker auf als diejenigen des  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ ), niemals aber neue Linien zeigen.

Ein frisch aus Jod und flüssigem Ammoniak hergestelltes  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  besteht aus hauchdünnen Kristallblättchen und zeigt das dem  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  eigentümliche Röntgendiagramm nur sehr schwach; zusätzlich treten aber einige breite, sehr diffuse Ringe in immer größer werdendem Abstand und mit schnell abnehmender Intensität auf. Die Ringe lassen sich mit 001, 002, 003 usw. indizieren und liefern einen bevorzugt auftretenden Abstand von etwa 5 kX. Bei 1–3-tägigem Stehenlassen des Präparates unter siedendem flüssigen Ammoniak werden die Kristallblättchen größer und schwerer, die diffusen Ringe verschwinden allmählich und das Diagramm des  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  tritt stärker hervor. – Wir deuten diese Erscheinung so, daß beim Abfüllen des frisch hergestellten  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  in das Markröhrchen die Blättchen – unorientiert in Bezug auf a- und b-Achse, nur in Bezug auf die c-Achse orientiert – aufeinandergeschichtet werden. Beim Stehenlassen unter siedendem Ammoniak ordnen sich dann die Blättchen auch in Richtung der a- und b-Achse und wachsen zusammen, so daß im Markröhrchen eine durch Schichtung hervorgerufene Ordnung gegenüber der Kristallordnung nicht mehr ins Gewicht fällt. – Die Experimente und ihre Deutung machen das Vorliegen eines Schichtgitters beim  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  sehr wahrscheinlich. Daß ein solches auch beim  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  vorliegt, darf man wegen der Unveränderlichkeit der Kristallform beim Übergang von  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  zu  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  vielleicht vermuten.

Die gesättigten Lösungen von  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  in flüssigem Ammoniak – bei  $-78^\circ\text{C}$  sehr verdünnt und blaßgelb, bei  $+20^\circ\text{C}$  unter Druck sehr viel konzentrierter und braunrot – zersetzen sich – je wärmer, desto schneller – unter Bildung von  $\text{NH}_4\text{J}$ . Ist dagegen  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  vollkommen frei von flüssigem Ammoniak, so zersetzt es sich bis mindestens  $-25^\circ\text{C}$  heraus nicht. Daher liegt die Vermutung nahe, daß gelöstes  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  in einer anderen, leichter zersetzlichen Form vorliegt als kristallisiertes  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ . Hinweise auf eine solche Form liegen in der Beobachtung, daß beim schnellen Eindunsten von auf  $-78^\circ\text{C}$  gehaltenen  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ -Lösungen und beim Abschrecken von auf  $+20^\circ\text{C}$  gehaltenen  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ -Lösungen mit flüssiger Luft ein roter Stoff ausfällt, der sich erst im Verlaufe etwa 1 h in das grüne  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  umwandelt.

Herrn Prof. Dr. G. Brauer, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie danken wir herzlich für finanzielle und apparative Unterstützung.

Eingegangen am 5. November 1958 [Z 706]

<sup>1</sup>) O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3028 [1900]. – <sup>2</sup>) C. Hugot, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 130, 507 [1900]; Ann. Chim. Physique (7) 21, 26 [1900]. – <sup>3</sup>) R. Bunsen, Liebigs Ann. Chem. 84, 1 [1852]; F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton, Am. chem. J. 24, 344 [1900].

## Aminosäuren im Branntweinessig

Von Prof. Dr. K. G. BERGNER und H. PETRI

Chemische Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart

In einem aus genau bekannten, eiweiß- und aminosäure-freien Ausgangsstoffen hergestellten Spritessig (I) konnten wir papierchromatographisch 18 Aminosäuren nachweisen. Der Essig wurde zur Verhinderung der Maillard-Reaktion bei  $< 1 \text{ mm Hg}$  konzentriert und die Aminosäuren mittels Adsorption an einem Kat-

ionen-, danach an einem Anionen-Austauscher von den in großem Überschuß vorhandenen Begleitstoffen abgetrennt. Alle gefundenen Aminosäuren, mit Ausnahme der  $\gamma$ -Aminobuttersäure, konnten auch in den zur Herstellung des Essigs verwendeten Submers-Essigbakterien<sup>1</sup>) ebenso wie in Orléans-Bakterien nachgewiesen werden.

Aminosäure	Submers-Branntweinessig	Submers-Essigbakterien (2 Proben v. versch. Substraten)	Orléans-Bakterien
Alanin .....	+	+	+
Arginin .....	+	+	+
Asparaginsäure*)	+	+	+
$\alpha$ -Aminobuttersäure .....	0	0	0
$\gamma$ -Aminobuttersäure .....	+	0	0
Cystin .....	+	+	+
Glutaminsäure*)	+	+	+
Glycin .....	+	+	+
Histidin .....	+	+	+
Isoleucin .....	+	+	+
Leucin .....	+	+	+
Lysin .....	+	+	+
Methionin .....	+	+	+
Phenylalanin ...	+	+	+
Prolin .....	+	+	+
Serin .....	+	+	+
Threonin .....	+	+	+
Tryptophan ....	(?)	+	+
Tyrosin .....	+	+	+
Valin .....	+	+	+
Citrullin .....	0	0	0
$\alpha$ -, $\epsilon$ -Diaminopimelinsäure ..	0	0	0

\*) Möglicherweise z. T. als Amid vorliegend.

Zur Ermittlung der sehr geringen Gesamt-Aminosäuremenge im Spritessig wurden die wie oben isolierten Aminosäuren kolorimetrisch nach Spier und Pascher<sup>2</sup>) als Kupferkomplexe bestimmt. Der Gesamtaminosäure-Gehalt verschiedener Spritessige, darunter auch solcher aus dem Handel, betrug zwischen 3,1 und 11,4 mg/l. Er steigt mit der Lagerzeit auf den Bakterien und ist von der Herstellung abhängig.

Die einzelnen Aminosäuren wurden an Hand von Vergleichs-chromatogrammen halbquantitativ bestimmt. Im Spritessig I sind am reichlichsten vorhanden: Prolin, Alanin, Glycin, Asparaginsäure und Glutaminsäure. Auch Phenylalanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Serin, Lysin, Arginin und Threonin liegen in größerer Menge vor, während Tyrosin und Histidin deutlich weniger vorkommen.  $\gamma$ -Aminobuttersäure, Methionin und Cystin sind nur sehr wenig vorhanden. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Aminosäuren in den Submers-Essigbakterien entsprechen weitgehend denen im Spritessig. Somit dürften die in ihm enthaltenen Aminosäuren vorwiegend Autolyseprodukte der Bakterien sein.

Zur Unterscheidung von Gärungs- und Essenzessig wird vorgeschlagen, die Aminosäuren durch Extraktion aus dem Essig-extrakt mit salzsäurehaltigem Aceton von störenden Substanzen abzutrennen und sowohl die Gesamt-Aminosäuren, wie speziell Prolin, im Rundfilterchromatogramm nachzuweisen.

Eingegangen am 25. November 1958 [Z 709]

<sup>1</sup>) Nach Mitteilung von Dr. F. Martens, Bonn, dem wir, ebenso wie dem Verband der Deutschen Essigindustrie e.V., auch an dieser Stelle herzlich danken, von Frateur als zur *xylinum*- bzw. *suboxydans*-Gruppe gehörend bezeichnet, wobei aber nicht immer alle Eigenschaften einheitlich auftraten. – <sup>2</sup>) H. W. Spier u. G. Pascher, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 296, 147 [1954].

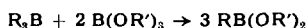
## Einfaches Herstellungsverfahren für Alkylborsäureester

Von Dr. R. KÖSTER

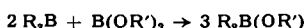
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

H. Meerwein und H. Sönke<sup>1</sup>) berichteten, daß Bortriäthyl und Borsäureester nicht miteinander reagieren. Diese Versuche sind vermutlich bei zu tiefer Temperatur vorgenommen worden; denn die Herstellung von Alkylborsäureestern aus Bortrialkylen und Borsäureestern durch Komproportionierung verläuft unter bestimmten Bedingungen quantitativ.

Erhitzt man eine Mischung aus einem Bortrialkyl und einem Borsäureester — bei tief siedenden Reaktionspartnern arbeitet man in geschlossenen Gefäßen unter Druck — auf etwa 200 °C und höher, so erhält man die im Gegensatz zu einer Mitteilung von P. A. McCusker<sup>2)</sup> thermisch außerordentlich stabilen Monoalkyl-borsäureester.



Außerdem bilden sich bei den Umsetzungen Dialkyl-borsäureester.

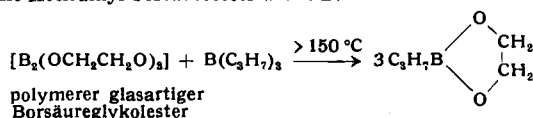


Diese Verbindungen zerfallen im allgem. in Bortrialkyle und Monoalkyl-borsäureester.



In einigen Fällen gelingt es allerdings, auch reine Dialkyl-borsäureester durch Umsetzung von Bortrialkylen mit Borsäureestern zu gewinnen. Insbesondere die Ester der Diäthyl-borsäure erhält man in guten Ausbeuten unmittelbar aus Bortriäthyl und einem Borsäureester bei höherer Temperatur.

Auch aus Estern der Borsäure mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glykol) entstehen mit Bortrialkylen beim Erhitzen quantitativ die Monoalkyl-borsäureester wie z. B.



Nach der neuen Methode konnten bisher eine größere Zahl reiner Mono- und Dialkyl-borsäureester sowie durch anschließende Hydrolyse mehrere Alkylborsäuren hergestellt werden. Hierüber sowie über die entspr. Herstellung von Arylborsäureestern aus Bortriarylen und Borsäureestern durch Komproportionierung wird demnächst im einzelnen berichtet.

Im Vergleich mit bekannten Darstellungsmethoden für Alkylborsäureester aus Bortrialkylen<sup>3)</sup> (Oxydation, Alkoholyse u. a.) bietet die neue Methode den großen Vorteil, daß keine an Bor gebundenen Alkyl-Gruppen verloren gehen. Gegenüber den bekannten Darstellungsmethoden aus Borsäureestern<sup>3)</sup> (Alkylierung mit Metallalkylen usw.) besteht der Vorzug, daß bei den Komproportionierungsreaktionen die Aufarbeitung (Destillation) der Reaktionsprodukte außerordentlich einfach ist. Es werden keinerlei Hilfsstoffe benötigt, wie dies beispielsweise auch bei der Darstellung von Alkylborsäureestern aus den entspr. Alkylborhalogeniden durch Alkoholyse der Fall ist.

Alkylborsäureester sind u. a. als Zwischenstoffe für die Herstellung von Bortrialkylen interessant. Mit Aluminiumtrialkylen reagieren sie unter Austausch der Ester-Gruppen gegen Alkyl-Gruppen.



Dadurch wird mit Hilfe der Komproportionierungsreaktion die unmittelbare Umsetzung von Borsäureestern  $B(OR')_3$  mit Aluminiumtrialkylen zu Bortrialkylen<sup>4)</sup> in zwei glatt verlaufende Teilreaktionen zerlegt. Dies kann aus bestimmten Gründen sehr vorteilhaft sein.

Eingegangen am 26. November 1958 [Z 707]

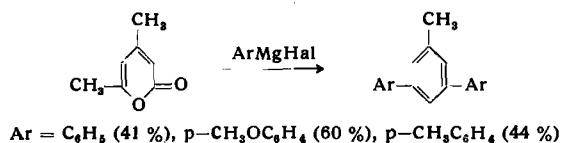
<sup>1)</sup> H. Meerwein u. H. Sönke, J. prakt. Chem. 147, 252 [1936]. — <sup>2)</sup> P. A. McCusker, XVI. Int. Kongreß für reine und angewandte Chemie (Paris, Juli 1957); ref. diese Ztschr. 69, 677 [1957]. — <sup>3)</sup> M. F. Lappert, Chem. Reviews 56, 985 ff. [1956] bringt eine Zusammenfassung bis 1955; die spätere Literatur enthält keine grundsätzlich neuen Darstellungsmethoden für Alkylborsäuren oder deren Ester. — <sup>4)</sup> R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 [1958].

## Neue Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe

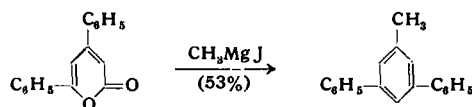
Von Doz. Dr. R. GOMPPER  
und Dipl.-Chem. O. CHRISTMANN

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische  
Technologie der T. H. Stuttgart

Sorgt man bei den Umsetzungen des 4,6-Dimethyl-cumalins mit Arylmagnesiumhalogeniden dafür, daß stets mehr Cumalin als Grignard-Verbindung vorhanden ist, so wird die Bildung der  $\alpha$ -Pyrene zurückgedrängt und es läuft folgende Reaktion ab (Ausbeuten in Klammern):



Sie läßt sich z. B. noch dadurch abwandeln, daß man 4,6-Di-phenyleumalin mit Methylmagnesiumjodid umsetzt:



Es können so einfach einheitliche 1,3,5-Tri-alkylaryl-benzole hergestellt werden, deren Struktur durch den Syntheseverlauf eindeutig festgelegt ist.

Eingegangen am 26. November 1958 [Z 711]

## Eine neue Synthese von $\beta$ -Ketocarbonsäure-amiden und substituierten Chinolinen

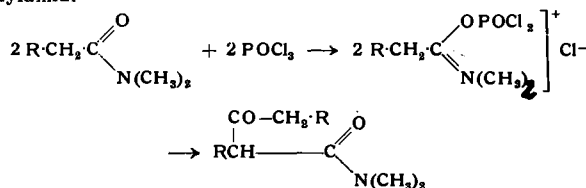
Von Prof. Dr. H. BREDERECK,

Doz. Dr. R. GOMPPER und Dr. K. KLEMM

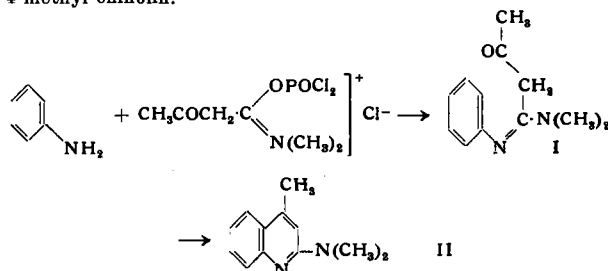
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische  
Technologie der T. H. Stuttgart

Das Addukt aus N,N-disubstituiertem Formamid und Phosphoroxychlorid spielt eine Rolle bei der Synthese von Aldehyden nach Vielsmeier/Haack. Die Beschäftigung mit einem solchen Komplex führte uns u. a. zu einer neuen Synthese von N,N-disubstituierten  $\beta$ -Ketoamiden sowie von substituierten Chinolinen.

N,N-Dimethyl-carbonsäureamide erleiden unter dem Einfluß der molaren Menge Phosphoroxychlorid Eigenkondensation zu  $\beta$ -Keto-N,N-dimethylamiden. Diese mit guten Ausbeuten verlaufende Synthese ist insbesondere für die Darstellung der auf anderem Wege schwer zugänglichen  $\alpha$ -substituierten  $\beta$ -Ketoamide von Bedeutung. So entsteht aus N,N-Dimethyl-propionamid das  $\alpha$ -Propionyl-propionsäure-N,N-dimethylamid und aus N,N-Dimethyl-buttersäureamid das  $\alpha$ -Butyryl-buttersäure-N,N-dimethylamid.



Das Acetylacet-N,N-dimethylamid gibt mit Anilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid über das Amidin I das 2-Dimethylamino-4-methyl-chinolin.



Wegen der gleichzeitigen Entstehung des Anilino-crotonsäure-N,N-dimethylamids (aus dem  $\beta$ -Ketoamid und Anilin) ist die Chinolin-Ausbeute nur mäßig. Geht man jedoch von dem leicht zugänglichen  $\beta$ -Dimethylamino-crotonsäure-N,N-dimethylamid aus, so erhält man unter Abspaltung von Dimethylamin II in guter Ausbeute.

Die vorstehende Chinolin-Synthese ist allgemein auf aromatische Amine anwendbar. Wir haben sie durchgeführt mit substituierten Anilinen sowie mit Naphthylaminen.

Eingegangen am 26. November 1958 [Z 708]

## Synthese von $\alpha$ - und $\gamma$ -Pyranen

Von Doz. Dr. R. GOMPPER

und Dipl.-Chem. O. CHRISTMANN

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische  
Technologie der T. H. Stuttgart

Im Gegensatz zu den Benzopyranen ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -Chromene, Xanthene) sind die einfachen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrane noch unbekannt (eine Ausnahme bildet die  $\gamma$ -Pyran-2,6-dicarbonsäure). Wir haben gefunden, daß  $\alpha$ -Pyrene einfach und in guten Ausbeuten aus  $\alpha$ -