

weiter blieb die Acetylierung infolge des Wassergehaltes des Pyridins unvollständig, und die Ausbeute wurde durch die Wasserlöslichkeit der nur anacetylierten Verbindung gemindert; endlich mußte in reinem Pyridin nachacetyliert werden, um zur Peracetyl-Verbindung zu gelangen.

Alle diese Nachteile werden vermieden, wenn man, wie dies R. Kuhn, H. Trischmann und I. Löw²⁾ für die Methylierung von Kohlenhydraten vorgeschlagen haben, Dimethyl-formamid als ein auch Polysaccharide gut lösendes Mittel verwendet. Ein geringer Zusatz von trockenem Pyridin genügt um die gebildete Essigsäure zu neutralisieren, und es gelingt ohne Nachacetylierung direkt in einer Operation die Peracetyl-Verbindungen mit Ausbeuten von 86–95 % zu erhalten.

Je 5 g der Kohlenhydrate wurden in 100 cm³ Dimethylformamid gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Mischung von 24 g (26 cm³) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 12 g (12 cm³) trockenem Pyridin versetzt. Nach 24 bis 28 h wurde in 400 cm³ Eiswasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und in 50–80 cm³ Benzol aufgenommen. Nach Abdampfen des Benzols wurde noch einmal in Benzol aufgenommen und zur Trockne verdampft, schließlich bei 0,01 Torr über Paraffin und Magnesium-perchlorat getrocknet. Auf diese Weise ergaben:

5 g Saccharose 8,5 g = 86 % Octaacetyl-saccharose, – 5 g Raffinosepentahydrat 7,5 g = 93 % Hendecaacetyl-raffinose, – 5 g luft-trockenes Inulin (Wassergehalt 9 %) 7,7 g = 95 % Triacetyl-Inulin.

Eingegangen am 30. Januar 1959 [Z 740]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. – ¹⁾ W. N. Haworth und u. H. R. L. Streight, *Helv. chim. Acta* 15, 609 [1932]. – ²⁾ Diese Ztschr. 67, 32 [1955].

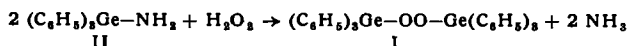
Über germaniumorganische Peroxyde, I

Von Prof. Dr. A. RIECHE und Dipl.-Chem. J. DAHLMANN

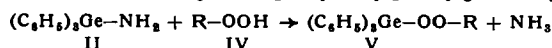
Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Eine kurze Mitteilung¹⁾ veranlaßt uns zur Veröffentlichung eigener Untersuchungen. Germanium-organische Peroxyde (I und V) wurden nach folgenden Methoden mit guter Ausbeute dargestellt:

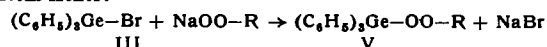
1. Aminogermane hydrolysieren leicht mit Wasser. Ähnlich kann man Triphenyl-amino-german (II), das man beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Triphenyl-brom-german (III) in inerten Lösungsmitteln, z. B. absolutem Äther erhält²⁾, mit Hydroperoxyd und Alkyl-hydroperoxyden (IV) umsetzen. So entsteht Bis-(triphenyl-germanium)-peroxyd (I) durch Einwirkung von 1 Mol Wasserstoffperoxyd auf 2 Mol II:



Umsatz von II mit IV gibt Triphenyl-alkylperoxy-german (V):



2. Man erhält V auch aus III mit wasserfreien Alkalisalzen der Alkylhydroperoxyde (IV) in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. einem Gemisch von wasserfreiem Benzin (Kp 50–60 °C) und absolutem Äther:



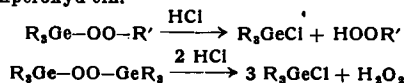
Der Versuch, analog zu den Trialkyl-alkylperoxy-stannanen³⁾ Triphenyl-cumolperoxy-german durch Einwirkung von Cumolhydroperoxyd auf Triphenyl-äthoxy-german darzustellen, blieb erfolglos.

Folgende Peroxygermane wurden dargestellt:

Triphenyl-tert.-butylperoxy-german ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Fp 55–57 °C, aus Pentan. – Triphenyl-cumolperoxy-german ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, Fp 104–106 °C, aus Benzin (Kp 70–80 °C). – Triphenyl-triphenylmethylperoxy-german ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{OO}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus Äther, Fp 188–195 °C. – Bis-triphenyl-germanium-peroxyd ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{OO}-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Fp 146–148 °C, aus einem Gemisch von Äther und Pentan.

Die Peroxyde sind bei Zimmertemperatur beständig. Auch das Bis-triphenylgermanium-peroxyd zeigt im Gegensatz zum Bis-triphenylsilicium-peroxyd⁴⁾ nach 6 Wochen noch keine merkliche Zersetzung.

Leitet man durch eine Lösung der obigen Peroxyde in Äther, Pentan oder dergl. einen trockenen HCl-Strom, so tritt eine Aufspaltung in Triphenyl-ohlor-german und Alkylhydroperoxyd bzw. Wasserstoffperoxyd ein.



Andere Reaktionen decken sich mit den beschriebenen Alkyl-germaniumperoxyden¹⁾.

Eingegangen am 30. Januar 1959 [Z 739]

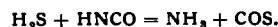
¹⁾ A. G. Davies u. C. D. Hall, *Chem. and Ind.* 1958, 1695. – ²⁾ C. A. Kraus u. C. B. Wooster, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 372 [1930]. – ³⁾ A. Rieche u. T. Bertz, diese Ztschr. 70, 507 [1958]. – ⁴⁾ E. Buncel u. A. G. Davies, *J. chem. Soc. [London]* 1958, 1550.

Darstellung von Kohlenoxysulfid

Von Dr. W. SEIBERT*)

Farben-Abteilung der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rh.

Zur Darstellung des giftigen Kohlenoxysulfids sind verschiedene Verfahren bekannt¹⁾. Eine neue, recht allgemein anwendbare Methode beruht auf der Grundumsetzung:



Die Reaktion stellt somit eine Thiohydrolyse der Cyansäure dar. Außer H_2S können unter den Reaktionsbedingungen H_2S -abspaltende Verbindungen verwendet werden, wie z. B. die Sulfide der Alkalien und einiger Nichtmetalle, Thioocyansäure und ihre Derivate, Thioharnstoff, Mono- und Dithiocarbonsäuren und ihre Abkömmlinge, cyclische Derivate der geschwefelten Carbonsäuren (z. B. Benzoxazolthion, Trithione), Thioketone usw. An Stelle der freien Cyansäure können Cyanate, Harnstoff, dessen Alkyl- und Aryl-Substitutionsprodukte, Ureido-Verbindungen (z. B. Allophansäureester oder Biuret), Urethane, Cyanursäure usw. verwendet werden.

Gewöhnlich wird das entstehende Kohlenoxysulfid von Fremdgasen (Ammoniak, H_2S oder Kohlendioxyd) begleitet, von denen es in bekannter Weise durch Waschen mit höherprozentigen Alkalilaugen und verd. Säuren befreit werden kann.

Zum Nachweis von Kohlenoxysulfid eignet sich vor allem das N,N-Pentamethylen-thiocarbamidsäure Piperidin, welches beim Einleiten dieses Gases in eine alkoholische Piperidin-Lösung entsteht²⁾. Die aus Aceton umkristallisierten, farblosen, nadelförmigen Prismen besitzen einen eigentümlichen, wenig angenehmen Geruch und schmelzen unter Aufschäumen je nach der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung bei 113–115 °C. Die wäßrige oder alkoholische Lösung des Salzes gibt mit Silbernitrat-Lösung eine weiße Fällung; die essigsäure Lösung färbt sich mit Silbernitrat-Lösung braun und scheidet insbesondere bei höherer Temperatur schwarzes Silbersulfid ab.

Folgende Darstellungsansätze mögen als Beispiele für den weiten Anwendungsbereich der neuen Methode dienen: 1. In eine eiskalte Lösung der freien Cyansäure in Wasser leitet man langsam gasförmigen H_2S ein. – 2. In eine Schmelze von Harnstoff (oder Monomethylharnstoff, Äthylurethan, Allophansäureäthylester, Biuret) leitet man trockenen H_2S ein. – 3. Man leitet bei 300 bis 500 °C trockenen H_2S über fein gepulverte Cyanursäure. – 4. Man leitet in eine wäßrige Suspension von 50 g gepulvertem Bleicyanat in 100 g Wasser H_2S ein. – 5. Man erhitzt eine Mischung von 50 g wasserfreiem Dinatriumsulfid oder Natriumhydrogensulfid und 100 g Harnstoff auf etwa 130–180 °C. – 6. Man erhitzt eine Mischung von 50 g gepulvertem Tetraphosphordekasulfid und 100 g Harnstoff auf 120–130 °C. – 7. Man erhitzt eine Mischung von 60 g Harnstoff und 76 g Thioharnstoff oder Ammoniumrhodanid auf etwa 200 °C. – 8. Man erhitzt eine Mischung von 22 g 3-Phenyl-trithion und 30 g Harnstoff auf 180–200 °C. – 9. Man erhitzt eine Mischung von 64 g Thioessigsäure und 100 g Harnstoff auf 70–80 °C.

Auf die starke Giftigkeit des geruchlich nicht wahrnehmbaren Kohlenoxysulfids sowie seine Gefährlichkeit bei der Bildung explosibler Gemische mit Luft sei ausdrücklich hingewiesen.

Eingegangen am 10. Februar 1959 [Z 743]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. – ¹⁾ Neueste Zusammenstellung: R. J. Fenn, *Chem. Rev.* 57, 621 [1957]. – ²⁾ J. Parrod, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 234 1062 [1952].

Neuer Weg zur Darstellung von Carbonsäureestern

Von Priv.-Doz. Dr. H. A. STAAß

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie

Es wurde gefunden, daß N,N'-Carbonyl-di-imidazol¹⁾ (I) zu einer sehr einfachen Darstellung von Estern aus den freien Carbonsäuren dienen kann: Man setzt der Lösung der Carbonsäure und des Alkohols bzw. Phenols in getrocknetem Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur I hinzu und erwärmt nach der in wenigen Minuten beendeten CO_2 -Entwicklung noch kurze Zeit unter Rückfluß. Nach $\text{R}-\text{COOH} + \text{R}'\text{OH} + \text{Im}-\text{CO}-\text{Im} \rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{OR}' + \text{CO}_2 + 2 \text{ ImH}$

entsteht bei dieser Reaktion Imidazol, das auf Grund seiner sehr guten Wasserlöslichkeit leicht abgetrennt und erneut zur Darstellung von I verwendet werden kann. In manchen Fällen ist es vorteilhafter, die Carbonsäure zunächst allein mit oder ohne Lösungsmittel mit I zu dem betreffenden Imidazolid umzusetzen und zu dem Reaktionsgemisch erst nach Beendigung der CO₂-Entwicklung den gewünschten Alkohol hinzuzugeben. Die Ester-Ausbeuten liegen zwischen 70 und 90 %. Auch Ester säureempfindlicher Carbonsäuren und Alkohole, die mit den üblichen Veresterungsverfahren nicht hergestellt werden können, lassen sich mit dieser neuen Veresterungsmethode in guten Ausbeuten erhalten.

Beispiele: Zimtsäure-äthylester: 2,96 g Zimtsäure in 25 ml trock. Tetrahydrofuran werden bei Zimmertemperatur mit 3,24 g Carbonyl-di-imidazol versetzt. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung wird nach Zusatz von 5 ml Äthanol noch ¹/₂ h unter Rückfluß erwärmt. Der nach dem Abdampfen des Tetrahydrofurans und des überschüssigen Äthanol erhaltenen Rückstand wird in 100 ml Äther

aufgenommen und 3 mal mit 50 ml H₂O extrahiert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung isoliert man durch Destillation Zimtsäure-äthylester (Kp₁₇, 145–7° C) in 80 % Ausbeute.

Benzoessäure-äthylester: 2,44 g Benzoessäure werden in 10 ml Äthanol und 30 ml trock. Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur mit 3,24 g Carbonyl-di-imidazol versetzt. Nach einstündigem Erwärmen wird entsprechend Benzoessäure-äthylester in 75–85 % Ausbeute erhalten.

Benzoessäure-phenylester: Zu 2,44 g Benzoessäure in 30 ml trock. Tetrahydrofuran werden bei Zimmertemperatur 3,24 g Carbonyl-di-imidazol gegeben. Nach beendeter CO₂-Entwicklung wird 1,88 g Phenol zugesetzt und noch 1 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abdampfen des Tetrahydrofurans und Waschen mit Wasser hinterbleibt nahezu reiner Benzoessäure-phenylester vom Fp 70° C. Ausbeute 85 %.

Eingegangen am 19. Februar 1959 [Z 744]

¹) H. A. Staab, diese Ztschr. 68, 754 [1956]; DBP. 1033210 vom 6. 12. 1956 (Erf. H. A. Staab); H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]; siehe auch Vortrag H. A. Staab, GDCh-Ortsverband Frankfurt/M. am 18. 12. 1958, diese Ztschr. 77, 164 [1959]; G. W. Anderson u. R. Paul, J. Amer. chem. Soc. 80, 4423 [1958].

Versammlungsberichte

Erweitertes Makromolekulares Kolloquium

5. bis 7. März 1959 in Freiburg/Brsgr.

M. WEIL, P. CALLOT und A. BANDERET, Mühlhausen/Frankr.: Höhere n-Paraffine als Modellschubstanzen für Makromoleküle. Thermodynamische Messungen.

Als einfaches Modellbeispiel wurde das System n-Paraffin/Benzol untersucht. Dazu wurde die schon von Signer¹) im makromolekularen Gebiet eingeführte Isotherm-Destillation verfeinert.

Ein Röhren in Form einer Hautel enthält in der einen Kugel eine benzolische Azobenzol-Lösung (Mol.-Gew. = 162) bestimmter Konzentration c, in der anderen eine benzolische n-Paraffin-Lösung (Mol.-Gew. = M) der Konzentration γ. Das Röhren wird auf einem Waagebalken befestigt, und es ist dann leicht zu verfolgen ob das Benzol nach der Azobenzol- oder nach der n-Paraffin-Lösung überdestilliert.

Durch Variieren von γ läßt sich durch Interpolation die Konzentration γ₀ bestimmen, bei der keine Destillation mehr stattfindet.

Experimentell liegt die Hauptschwierigkeit im Erzeugen eines Temperaturgradienten im Waagekasten, der null oder mindestens konstant sein muß.

$$\text{Dann gilt} \quad \frac{c}{162} + A_2 c^2 = \frac{\gamma_0}{M} + A_{2n} \gamma_0^2$$

A₂ ist auf Grund kryoskopischer Messungen bekannt. Somit lassen sich sowohl M wie A_{2n} bestimmen.

Wir haben auch dieselbe Probe P III Polystyrol, über welche Meyerhoff²) ausführlich berichtete, untersucht und fanden

$$M = 5440 \quad A_{2n} = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

(nach Meyerhoff ebulliom. 4000/5000, osmot. bestenfalls 7000)

Andererseits wurden die A_{2n}-Koeffizienten für eine Anzahl von n-Paraffinen und einige Derivate bestimmt³).

Substanz	A _{2n}	A _{2n} · M ³	A _{deriv.} – A _{grund.}
n-C ₁₆ H ₃₄	–0,33	–1,71 · 10 ⁶	
n-C ₁₈ H ₃₈	–0,36	–2,32 · 10 ⁶	
n-C ₁₉ H ₄₀	–0,18	–1,28 · 10 ⁶	
n-C ₂₄ H ₅₀	–0,25	–2,85 · 10 ⁶	
n-C ₃₅ H ₇₂	–0,06	–1,57 · 10 ⁶	
n-Δ(17/18)C ₃₅ H ₇₀	–0,10		–0,04
n-2 Δ(9/10; 26/27)C ₃₅ H ₆₈	–0,14		2 · (–0,04)
18-Phenyl n-C ₃₅ H ₇₁	–0,06		0
18 Cl n-C ₃₅ H ₇₁	–0,07		–0,01

Da Benzol ein schlechtes Lösungsmittel ist, fallen alle A_{2n} stark negativ aus, was teilweise auf eine hohe positive Verdünnungswärme zurückzuführen ist.

C. BEERMANN, Frankfurt/M.-Höchst: Metallorganische Titanverbindungen als Polymerisationskatalysatoren.

Aus Mischungen von Titan-tetrachlorid mit Aluminiumalkylen, wie sie als Katalysatoren für die Polymerisation von α-Olefinen nach K. Ziegler Verwendung finden, lassen sich Alkyl-titanhalogenide RTiCl₃ und R₂TiCl₂ isolieren. Als stabilster Stoff dieser

¹) R. Signer, Liebigs Ann. Chem. 478, 246 [1930].

²) G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. 67, 325 [1957].

³) A. Lienhart, M. Widemann u. A. Banderet, J. Polym. Sci. 23, 9 [1957].

Verbindungskategorie bildet sich das Methyl-titan-trichlorid (dunkelviolette Kristalle, Fp 28,5° C) z. B. nach



CH₃TiCl₃ kann aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden, wenn man CH₃AlCl₂ durch Zusatz von Komplexbildnern (NaCl, C₆H₅OC₆H₅) schwerflüchtig macht. Die Alkyl-titan-trihalogenide zerfallen in Paraffin-Kohlenwasserstoffen langsam unter Bildung von TiCl₃, ¹/₂ Mol RH und Polymeren. Ausgeschiedenes TiCl₃ katalysiert die Zersetzung. Ebenso wirken aluminium-organische Verbindungen, BF₃ (unter gleichzeitigem F-Alkyl-Austausch) und Licht beschleunigend.

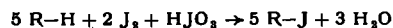
Auch die reinen aluminium-freien Verbindungen sind in Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte TiCl₃ bzw. TiCl₂ wirksame Polymerisationskatalysatoren. Durch Zersetzung von Polymerisationsansätzen mit D₂O werden deuterium-haltige Kohlenwasserstoffe erhalten, die nach



aus Organo-titan-Verbindungen mit hochmolekularem Alkylrest entstanden sein müssen. Daraus folgt, daß das Monomere zwischen die C–Ti-Bindung des an seinem Zersetzungsprodukt adsorbierten Alkyl-titanchlorides eingelagert wird. Der Doppelbindungsgehalt des Polymerisats wird durch Übertragungsreaktionen mit dem Monomeren erklärt. Das Katalysatorsystem RTiCl₃ + TiCl₃ polymerisiert Äthylen zu Produkten der reduzierten Viscosität 0,4–1, während das System R_nAlCl_{3–n} (n = 1–3) + TiCl₃ extrem hochviscose Polymerisate liefert.

D. BRAUN, Mainz: Darstellung und Reaktionen von Poly-p-lithiumstyrol.

Durch Jodierung von Polystyrol mit Jod und Jodsäure in Nitrobenzol nach



ist es möglich, polymere Jodstyrole zu erhalten, in denen das Jod ausschließlich in p-Stellung am aromatischen Kern sitzt, wie aus UV- und IR-Untersuchungen folgt. Das Polymere enthält ca. 50 % Jod gegenüber theoretisch 55,2 % bei Monosubstitution jedes Phenyl-Restes, so daß im Durchschnitt etwa 90 % aller Polystyrol-Grundbausteine jodiert worden sind.

Dieses Poly-p-jodstyrol kann durch Umsetzung mit Butyllithium in benzolischer Lösung in der p-Stellung praktisch quantitativ metalliert werden. Die erhaltene makromolekulare metallorganische Verbindung ist sehr reaktionsfähig und kann ähnlich wie niedermolekulare lithium-organische Verbindungen mit vielen Stoffen umgesetzt werden. Dadurch sind zahlreiche Derivate des Polystyrols zugänglich, die aus den entspr. Monomeren schlecht oder gar nicht erhalten werden können. Einige Beispiele dafür werden gegeben.

Die Hydrolyse des Poly-p-lithiumstyrols führt wieder zu Polystyrol. Die viscosimetrische Verfolgung der einzelnen Stufen der Reaktionsfolge Polystyrol → Poly-p-jodstyrol → Poly-p-lithiumstyrol → Polystyrol ergibt, daß bei der Jodierung nur bei den hochmolekularen Ausgangspolystyrolen ein gewisser Abbau eintritt; bei weniger hochmolekularen Polystyrolen liegt dagegen eine echt polymeranaloge Reaktion vor.