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. Löw*[2]) 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 Magnesiumperchlorat 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 lufttrockenes 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. Haworthund* 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 Mitteilung[1]) 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 erhält[2]), mit Hydroperoxyd und Alkyl-hydroperoxyden (IV) umsetzen. So entsteht Bis-(triphenyl-germanium)-peroxyd (I) durch Einwirkung von 1 Mol Wasserstoffperoxyd auf 2 Mol II:

$$\underset{\text{II}}{2\,(C_6H_5)_3Ge{-}NH_2} + H_2O_2 \rightarrow \underset{\text{I}}{(C_6H_5)_3Ge{-}OO{-}Ge(C_6H_5)_3} + 2\,NH_3$$

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

$$\underset{\text{II}}{(C_6H_5)_3Ge{-}NH_2} + \underset{\text{IV}}{R{-}OOH} \rightarrow \underset{\text{V}}{(C_6H_5)_3Ge{-}OO{-}R} + NH_3$$

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:

$$\underset{\text{III}}{(C_6H_5)_3Ge{-}Br} + NaOO{-}R \rightarrow \underset{\text{V}}{(C_6H_5)_3Ge{-}OO{-}R} + NaBr$$

Der Versuch, analog zu den Trialkyl-alkylperoxy-stannanen[3]) Triphenyl-cumolperoxy-german durch Einwirkung von Cumolhydroperoxyd auf Triphenyl-äthoxy-german darzustellen, blieb erfolglos.

Folgende Peroxygermane wurden dargestellt:

Triphenyl-tert.-butylperoxy-german $(C_6H_5)_3Ge{-}OO{-}C(CH_3)_3$, Fp 55–57 °C, aus Pentan. – Triphenyl-cumolperoxy-german $(C_6H_5)_3Ge{-}OO{-}C(CH_3)_2C_6H_5$, Fp 104–106 °C, aus Benzin (Kp 70–80 °C). – Triphenyl-triphenylmethylperoxy-german $(C_6H_5)_3Ge{-}OO{-}C(C_6H_5)_3$ aus Äther, Fp 188–195 °C. – Bis-triphenylgermanium-peroxyd $(C_6H_5)_3Ge{-}OO{-}Ge(C_6H_5)_3$, 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-peroxyd[4]) 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-chlor-german und Alkylhydroperoxyd bzw. Wasserstoffperoxyd ein.

$$R_3Ge{-}OO{-}R' \xrightarrow{HCl} R_3GeCl + HOOR'$$

$$R_3Ge{-}OO{-}GeR_3 \xrightarrow{2\,HCl} 3\,R_3GeCl + H_2O_2$$

Andere Reaktionen decken sich mit den beschriebenen Alkylgermaniumperoxyden[1]).

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 bekannt[1]). Eine neue, recht allgemein anwendbare Methode beruht auf der Grundumsetzung:

$$H_2S + HNCO = NH_3 + COS.$$

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, Thiocyansäure 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-thiocarbamidsaure Piperidin, welches beim Einleiten dieses Gases in eine alkoholische Piperidin-Lösung entsteht[2]). 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 essigsaure 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 130–160 °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. Ferm*, Chem. Rev. *57*, 621 [1957]. – [2]) *J. Parrod*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. *234* 1062 [1952].

## Neuer Weg zur Darstellung von Carbonsäureestern

*Von Priv.-Doz. Dr. H. A. STAAB*

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

Es wurde gefunden, daß N,N'-Carbonyl-di-imidazol[1]) (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

$$R{-}COOH + R'OH + Im{-}CO{-}Im \rightarrow R{-}CO{-}OR' + CO_2 + 2\,ImH$$