

Aufbau und Betrieb der Apparatur

Die Vakuummantelkolonne A (Querschnitt 7 cm², Länge 100 cm) ist mit V2A-Maschendrahtlingen von 4 mm Durchmesser besetzt (Abb. 6). Diese Füllkörper ergeben bei einer Belastung von 0,4 l/h·cm² mehr als 20 theoretische Böden je m Füllhöhe (getestet mit Chlorbenzol-Äthylbenzol⁹). Der 2-l-Kolben B wird mit 500 g trockenem, technischem Anthracen und 1 l Glykol gefüllt. Die elektrische Kolbenheizung hat maximal 1000 Watt und ist über einen Regeltrafo so einstellbar, daß in der Stunde etwa 2,4 l Glykol verdampfen. Der Kolonnenkopf C wird elektromagnetisch durch einen Zeitschalter betätigt¹⁰ und leitet periodisch den aus der Kolonne aufsteigenden Dampf entweder in den Destillatkühler D (totale Abnahme) oder in den Rückflußkondensator E (totaler Rücklauf). Das zeitliche Verhältnis von totalem Rücklauf zu totaler Abnahme ist das Rücklaufverhältnis. Beide Kühler D und E werden aus einem Umlaufthermostaten mit 145 °C heißem Glykol gespeist, wodurch ein Auskristallisieren des Anthracens im Rückflußteiler sicher vermieden wird. Die ersten 100 ml Destillat enthalten die leichter flüchtigen Verunreinigungen und werden verworfen. Danach fließt das Destillat in den

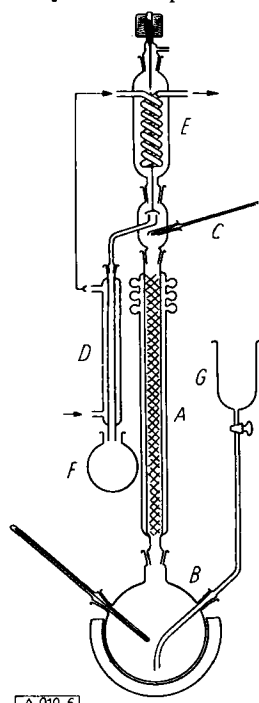


Abb. 6.

Rektifizierkolonne zur azeotropen Destillation des Anthracens mit Glykol. A: Vakuummantelkolonne, Durchmesser 30 mm, Länge 100 cm; B: 2-l-Rundkolben mit elektrischer Heizung; C: elektromagnetisch betätigter Rückflußteiler mit Destillatkühler D und Rückflußkühler E; F und G sind Vorratsbehälter

Behälter F, wo es auf Zimmertemperatur abkühlt und das gelöste Anthracen ausscheidet. Nach dem Absaugen fließt das Glykol über den Vorratsbehälter G in den Kolben B in dem Maße zurück, wie es daraus verdampft.

Die Kolonne wird mit einem Durchsatz von 2,4 l Glykol/h betrieben. Bei einem Rücklaufverhältnis von 1 und einer Destillatzusammensetzung von 1,7 Gew.-% Anthracen gehen dann in der Stunde 20 g reines Anthracen über. Das Roh-Anthracen wird zu 85 % abdestilliert, was bei 500 g 22 h erfordert.

Das vom Glykol durch Absaugen befreite Anthracen durchläuft noch einige Aufbereitungsstufen. Zuerst schüttelt man es mit heißem Wasser zur Entfernung des restlichen Glykols, filtriert und trocknet 5 h bei 150 °C. Anschließend sublimiert man es im Hochvakuum bei 10⁻³ Torr aus dem Vorratskolben A in die

⁹) A. Rose u. E. Rose: Distillation in Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York 1951, Bd. 4, S. 32; E. Kirschbaum: Destillier- und Rektifizierertechnik, Springer-Verlag 1950.

¹⁰) Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958, Bd. 1, S. 861.

Falle B (Abb. 7), und destilliert es von dort in die Kristallzüchtungsbombe C, die unter Vakuum abgeschmolzen wird. Diese Vakuumdestillation beseitigt die letzten Spuren von Wasser und Luft.

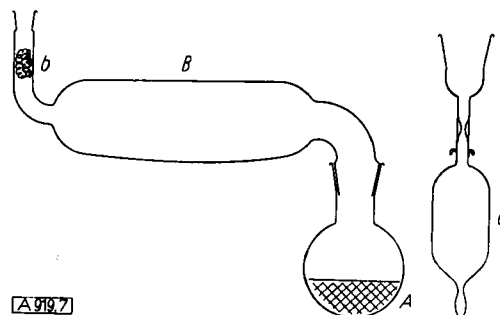


Abb. 7. Anordnung zum Sublimieren des Anthracens im Hochvakuum. A: Vorratskolben; B: Falle mit Glaswollepfropfen b; C: Kristallzüchtungsbombe

Reinheit des Produktes

Die einfachste und zugleich sehr empfindliche Reinheitsuntersuchung ist die Beobachtung der Leuchtfarbe des Anthracens im UV-Licht. Beimischungen von Tetracen bis hinab zu 5·10⁻⁵ Mol-% lassen sich an einer Aufhellung der intensiv blau-violetten Fluoreszenz des reinen Anthracens erkennen. Kleine Rundfilterpapiere, die mit der bei Zimmertemperatur gesättigten benzolischen Lösung der zu untersuchenden Anthracen-Probe getränkt und an der Luft getrocknet worden sind, legt man unter ein Duboscq-Kolorimeter und erregt die Fluoreszenz mit schräg von oben auffallendem UV-Licht. Das Leuchten wird im Okular des Kolorimeters mit der Fluoreszenz reinsten Anthracens verglichen. Sehr geringe Farbunterschiede sind so noch feststellbar.

Einige zehntel Gramm des aus der Destillation erhaltenen Anthracens wurden an aktivem Eisenoxyd¹¹) chromatographiert. Beim Vergleich einer so gereinigten Probe mit dem allein durch azeotrope Destillation gewonnenen Anthracen ließ sich unter dem Kolorimeter kein Unterschied beobachten. Die azeotrope Destillation von Roh-Anthracen mit Glykol liefert demnach ein Reinst-Anthracen, das – zumindest auf Grund der hier verwendeten Analysenmethode – dem durch Chromatographie sehr viel mühsamer zu gewinnenden Produkt ebenbürtig ist.

Prof. Dr. N. Riehl danke ich sehr für die Anregung zu dieser Untersuchung.

Eingegangen am 25. November 1958 [A 919]

¹¹) O. Glemser u. G. Rieck, diese Ztschr. 69, 91 [1957].

¹²) J. Ferguson, Austral. J. Chem. 9, 160 [1956].

Zuschriften

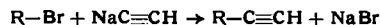
Eine einfache Methode zur Herstellung langkettiger 1-Alkine

Von Dr. E. F. JENNY und Dr. K. D. MEIER

Forschungslaboratorium der Ciba A. G., Pharmazeutische Abteilung Basel

Zur Herstellung von 1-Alkinen ist eine große Zahl von Verfahren vorgeschlagen worden¹). Es wurde nun gefunden, daß sich die Nachteile dieser Verfahren vermeiden lassen, wenn man Acetylen mit Natrium wie üblich in flüssigem Ammoniak umsetzt und anschließend das Ammoniak durch Dimethylformamid verdrängt. Das zu alkylierende Bromid kann man dabei meist mit dem Dimethylformamid zugeben²). Man läßt dann das Ammoniak verdampfen und erwärmt das Reaktionsgemisch 2 bis 3 h auf ca. 70 °C. Diese Methode liefert 1-Alkine von vorzüglicher Reinheit und je nach Kettenlänge des zu alkylierenden Bromids in 75- bis 85-proz. Ausbeute. Derart wurden aus n-Octyl-, n-Decyl-, Lauryl-,

n-Tridecyl-, Myristyl-, Cetyl- und Stearyl bromid die um zwei Kohlenstoffatome längeren 1-Alkine hergestellt:



R	Kp °C/mm Hg	Ausb. %
n-C ₈ H ₁₇	162–165/760	85
n-C ₁₀ H ₂₁	96–100/14	85
n-C ₁₂ H ₂₅	70–78/0,7	85
n-C ₁₄ H ₂₉	131–137/12	82
n-C ₁₆ H ₃₃	88–91/0,07	80
n-C ₁₈ H ₃₇	172–180/14	80
n-C ₂₀ H ₄₁	132–140/0,2	75

Beispiel: n-Eicosin-1. In einen 6-l-Kolben mit einem Aceton-Trockeneis-Rückflußkühler gibt man 3 l flüssiges Ammoniak, löst darin unter Rühren 110 g Natrium und leitet gleichzeitig Acetylen ein. Wenn die blaue Farbe des Natriums bleibend verschwunden

ist, wird der Acetylen-Strom unterbrochen und der Aceton-Trockeneis-Rückflußkühler entfernt. Man tropft 2 l wasserfreies Dimethylformamid zum Reaktionsgemisch und läßt das Ammoniak praktisch vollständig verdampfen. 800 g Stearyl bromid³⁾ werden in die Mischung eingetragen und das Gemisch wird unter Rühren 3 h auf 70 °C erwärmt. Man läßt es erkalten und rührt unter Eiskühlung 1 l Wasser ein. Das dunkelbraune Gemisch wird mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Äther-Teile werden dreimal mit 2 n Salzsäure, einmal mit 2 n SodaaLösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird destilliert und liefert farbloses, festes n-Eicosin-1 (Kp 132–140 °C/0,2 mm Hg) in 75-proz. Ausbeute.

Eingegangen am 10. März 1959 [Z 752]

¹⁾ Org. Syntheses 30, S. 15, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1950; B. B. Elsner u. P. F. M. Paul, J. chem. Soc. [London] 1951, 893; R. A. Raphael: Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, Butterworths Scientific Publications, London 1955; E. F. Jenny u. C. A. Grob, Helv. chim. Acta 36, 1454 [1953]; T. F. Rutledge, J. org. Chemistry 22, 649 [1957]; T. F. Rutledge u. A. J. Buselli, D. P. 1017168; H. Posedach, G. Schmidt-Thomae u. M. Seefelder, D. P. 1042584. — ²⁾ Bromide mit mehr als 13 Kohlenstoffatomen werden mit Vorteil erst dann zugegeben, wenn das Ammoniak zum großen Teil oder praktisch ganz aus dem Dimethylformamid verdampft ist. So kann ein gelegentliches Schäumen vermieden werden. — ³⁾ Bromide mit weniger als 14 Kohlenstoffatomen gibt man mit dem Dimethylformamid oder gerade anschließend zur Lösung des Natrium-acetylids in flüssigem Ammoniak (vgl. ²⁾).

Hexaschwefeldiimid

Von Dr. JOHANNES WEISS

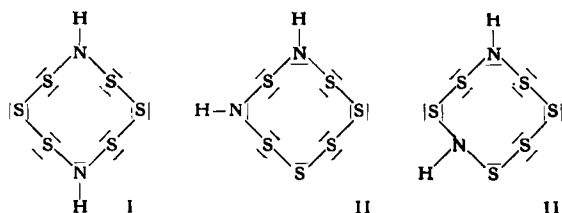
I. Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

Unter den Achtring-Verbindungen, die sich vom S₈-Schwefel durch Ersatz eines oder mehrerer Schwefel-Atome durch die NH-Gruppe ableiten, kennt man das Heptaschwefelimid, S₇NH, und das Tetraschwefeltetramid, S₄(NH)₄, schon lange¹⁾.

Nicht bekannt waren bis jetzt Verbindungen mit 2 oder 3 NH-Gruppen.

Aus den Produkten der Reaktion von S₂Cl₂ mit NH₃, bei der neben NH₄Cl und Schwefel S₇NH und S₄N₄ entstehen²⁾, konnte nun durch Adsorptions-Chromatographie an Aluminiumoxyd in geringen Mengen eine Verbindung der Zusammensetzung S₆(NH)₂, Hexaschwefeldiimid, isoliert werden. Ob es sich bei dieser Verbindung um die symmetrische Form (I) oder um eine der weniger wahrscheinlichen unsymmetrischen Formen (II, III) handelt, wird z. Zt. durch eine Röntgenstruktur-Untersuchung geklärt.

S₆(NH)₂ gleicht in seinem Verhalten weitgehend dem S₇NH. Die Wasserstoff-Atome sind acid und lassen sich nach Zerewitinoff quantitativ erfassen. S₆(NH)₂ bildet in reinem Zustand farblose, beständige Kristalle. Es ist löslich in den gebräuchlichen organi-



schen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen beginnen sich die Kristalle bei etwa 120 °C nach gelb zu verfärben. Bei etwa 140 °C schmelzen sie unter Rotfärbung und Zersetzung. S₆(NH)₂ kristallisiert rhombisch. Die Gitterkonstanten sind: a = 7,38 Å, b = 7,87 Å, c = 12,83 Å.

Eingegangen am 16. März 1959 [Z 753]

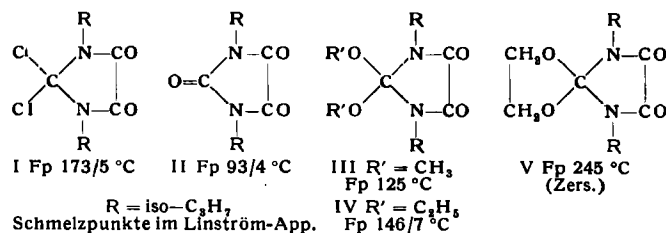
¹⁾ Vgl. M. Goehring: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbindungen. Scientia Chlmica, Akademie-Verlag, Berlin 1957, Band 9, S. 54 ff. — ²⁾ M. H. M. Arnold, E. P. 544577 [1942]; A. P. 2382845 [1945]; M. Goehring, H. Herb u. W. Koch, Z. anorg. allg. Chem. 264, 137 [1951]; M. Becke-Goehring, H. Jenne u. E. Fluck, Chem. Ber. 92, 1947 [1958].

Über neue Harnstoff-Derivate

Von Dr. H.-D. STACHEL

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Es wurde gefunden, daß sich bestimmte Säurehalogenide z. T. sehr lebhaft mit Carbodiimiden umsetzen. Bei der Einwirkung von Oxalylehlorid auf Diisopropyl-carbodiimid entsteht unter Anlagerung an beide C=N-Bindungen des letzteren das bisher unbekannte, feuchtigkeitsempfindliche Dichlorid I, das man aus geeigneten Lösungsmitteln kristallin erhält. Bei der Hydrolyse entsteht der Harnstoff II. Aus I und Alkoholen erhält man in exothermer Reaktion Harnstoff-acetale, z. B. III, IV oder das besonders stabile V. Die Acetale sind an der Luft weitgehend beständig und werden erst beim Erwärmen mit Säuren zu II hydrolysiert.



Eingegangen am 9. März 1959 [Z 751]

Versamlungsberichte

Marburger Chemische Gesellschaft

am 16. Januar 1959

CARL WAGNER, Göttingen: Beiträge zur Chemie halbleitender Verbindungen.

Die elektrische Leitfähigkeit von festen Oxyden ist bei höherer Temperatur vielfach eine Funktion von Druck und Zusammensetzung der umgebenden Gasatmosphäre. Chemisch-analytische Untersuchungen haben gezeigt, daß das Verhältnis Metall: Sauerstoff eine Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes ist, sofern Gleichgewicht erreicht wird. Der Homogenitätsbereich von Eisenoxydul (Wüstit) ist verhältnismäßig weit (Fe_{0,95}O bis Fe_{0,88}O bei 900 °C; L. S. Darken und R. W. Gurry, 1945; H. J. Engell, 1957), jedoch wesentlich geringer bei anderen Oxyden (z. B. Cu_{1,00000}O bis Cu_{1,00000}O bei 1000 °C; C. Wagner und H. Hammen, 1938). Der Homogenitätsbereich von Sulfiden läßt sich in besonders bequemer Weise mit Hilfe coulometrischer Titrationen bestimmen. Der Homogenitätsbereich von Silbersulfid bei 200 °C liegt zwischen den Zusammensetzungen Ag_{2,00000}S und Ag_{2,00000}S (C. Wagner, 1953). Kupfer(I)-sulfid im Gleichgewicht mit Kupfer bei 435 °C hat die Zusammensetzung Cu_{1,00000}S (J. B. Wagner und C. Wagner, 1957). Die Zusammensetzung für Gleichgewicht mit Covellin (CuS) entspricht etwa der Formel Cu_{1,75}S. Aus Daten für Elektronenüberschußleitung in AgBr (B. Ileschner, 1958) und Elektronendefektleitung (C. Wagner, 1936; G. W. Luckey und W. West, 1956; L. M. Shamovskij, A. A. Dunina und M. I. Gosteva, 1956) wird abgeschätzt, daß das Ag/Br-Verhältnis in Silberbromid bei 277 °C in den sehr engen Grenzen von 1 + 10⁻¹² für Gleichgewicht mit metallischem Silber und 1–10⁻⁷ für Gleichgewicht mit Brom von Atmosphärendruck liegt.

Eine thermodynamische Auswertung der Liquiduskurven der halbleitenden Verbindungen InSb und GaSb zeigt, daß die für den festen Zustand charakteristische Ordnung der Atomschwerpunkte und der Elektronenverteilung beim Schmelzen fast vollständig verschwindet (W. F. Schottky und M. B. Bever, 1958). Im Gegensatz hierzu zeigt eine Schmelze von Mg₂Bi₂ typisch halbleitende Eigenschaften mit einem charakteristischen Leitfähigkeitsminimum (B. Ileschner und C. Wagner, 1958) und einem Steilanstieg des chemischen Potentials von Mg als Funktion der Legierungszusammensetzung (F. A. Vetter und O. Kubaschewski, 1953; J. J. Egan, 1959). Die Leitfähigkeit steigt durch Mg-Überschuß infolge Elektronenüberschußleitung und durch Bi-Überschuß durch Elektronendefektleitung. [VB 169]

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 18. Februar 1959

G. SCHWARZENBACH, Zürich: Polynucleare Metallkomplexe.

Schwerlösliche Niederschläge, wie Metallhydroxyde, -sulfide, -carbonate, -phosphate usw. zeigen alle Merkmale vielkerniger Komplexe. Diese „Hochpolynuclearen“ müssen sich über Niederpolynucleare bilden, von deren Studium man Einblicke in den Mechanismus des Aufbaues der Gitter der Festkörper erwarten kann, sowie in die Natur der diese zusammenhaltenden Kräfte.

Das Studium der Polynuclearen ist deshalb so schwierig, weil ihre Bildungs- und Zerfallsreaktionen gewöhnlich außerordentlich rasch verlaufen. Die Aufklärung der diesbezüglichen Ionengleich-