

Von wäßriger Perhydrol-Lösung wird mindestens ein beträchtlicher Teil der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen mit dem  $\text{SO}_2$  absorbiert. Die quantitative Absorption insbesondere von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebeln gelingt nur mit sehr intensiv wirkenden Geräten<sup>47)</sup>. Frittenflaschen mit sehr engen Poren haben eine hohe Auswaschwirkung, benötigen aber lange Durchströmzeiten. Bei der Anwendung der verschärften Mikro-Sulfat-Bestimmung kommt man jedoch mit so kleinen Luftmengen aus, daß untragbar lange Aufnahmezeiten vermieden werden.

Soll auch  $\text{H}_2\text{S}$  miterfaßt werden, so muß die Perhydrol-Lösung alkalisch sein.

Für Messungen auf freiem Feld haben diese sehr einfachen Gesamt-Schwefel-Bestimmungen ihren Wert. Aber auch der Vergleich mit Anzeigen von Schreibgeräten oder mit Ergebnissen anderer Schwefelbestimmungsmethoden, z. B. denen von *Stratmann*<sup>3, 18, 19</sup>), kann wertvolle Auskünfte vermitteln, indem bei gleichzeitiger Messung auftretende Differenzen Anhaltspunkte für die Anwesenheit besonderer Verbindungen in der Luft geben, auf welche eine Meßmethode reagiert, die andere aber nicht.

<sup>17)</sup> F. A. Patty: Industr. Hygiene and Toxicology, Interscience Publishers, Inc., New York, London 1949, Bd. II, S. 586.

<sup>18)</sup> H. Stratmann: Schriftenreihe der Kohlenstoff-biologischen Forschungsstation e.V., Essen-Bredeney 1953, S. 1.

<sup>19)</sup> Mikrogas-Gerät der Fa. Woesthoff.

## Zuschriften

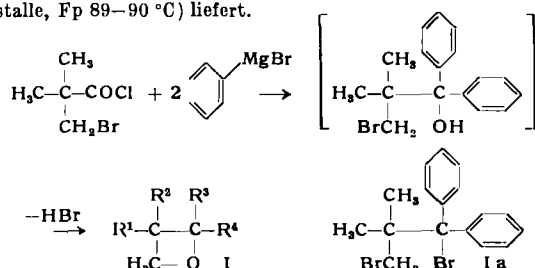
### Untersuchungen an Trimethylenoxyd-Verbindungen

Von Prof. Dr. F. NERDEL  
und Dipl.-Chem. P. WEYERSTAHL

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Eine Mitteilung von H. Schnell<sup>1)</sup> veranlaßt uns, einige Beobachtungen auf dem gleichen Gebiet zu veröffentlichen.

Bei unseren Untersuchungen über substituierte Pivalinsäuren<sup>2, 3)</sup> fanden wir, daß Brom-pivaloyl-chlorid mit überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid in einem Reaktionsgang mit 68 % Ausbeute 1.1-Diphenyl-2.2-dimethyl-trimethylenoxyd (I, weiße Kristalle,  $\text{Fp } 89-90^\circ\text{C}$ ) liefert.



Mit konz. HBr bildet I nicht das Dibromid Ia, sondern 1.1-Diphenyl-2.2-dimethyläthen. Das bedeutet, daß I bei der Einwirkung von Säuren unter Abspaltung von Formaldehyd eine komplexe Fragmentierung<sup>4)</sup> erleidet.

Wir synthetisierten folgende Trimethylenoxyde vom Typ I:

II:  $R^1, R^2, R^3, R^4 = CH_3$ ; flüssig,  $K_{p_{760}} 113^\circ C$

III:  $R^1, R^2, R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; flüssig,  $\text{Kp}_{18} 90^\circ \text{C}$

IV:  $R^2, R^3 = C_6H_5$ ;  $R^1 = H$ ;  $R^4 = CH_3$ ; Fp 88 °C.

Bei der Spaltung von III mit Bromwasserstoffsäure erhielten wir Trimethylphenyläthen und Formaldehyd. Die Spaltung der Verbindungen II und IV liefert neben Äthenen noch bisher nicht identifizierte Nebenprodukte.

Eingegangen am 16. März 1959 [Z 764]

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 71, 136 [1959]. — <sup>2)</sup> F. Nerdel, A. Heymons u. H. Croon, Chem. Ber. 91, 938 [1958]. — <sup>3)</sup> F. Nerdel, A. Heymons u. H. Gansau, Chem. Ber. 91, 944 [1958]. — <sup>4)</sup> C. A. Grob, Experientia [Basel] 13, 1926 [1957].

### Peptid-Synthesen unter Verwendung von Chloral<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. ELISABETH DANE, Dr. R. HEISS  
und Dipl.-Chem. HEINZ SCHÄFER

*Institut für organische Chemie der Universität München*

$\alpha$ -Aminosäuren liefern mit Chloral in guten Ausbeuten Derivate des 1.3-Oxazolidons-(5). Es seien folgende Beispiele gegeben:

Glycin → Ia (Fp 116 °C); DL-Alanin → Ib (Fp 138–140 °C)  
L-Alanin → Ic (Fp 121–122 °C); DL-Phenylalanin → Id (Fp 118 °C)  
L-Prolin → II (Fp 110 °C); DL-Serin → III (Fp 129–30 °C)

#### 4. Bestimmung von $\text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{SO}_4^{2-}$ in Luft

Bei der nassen Absorption von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muß man die nachträgliche Oxydation von gegenwärtigem und mitabsorbiertem  $\text{SO}_2$  in der Waschlösung hintanhalten, desgleichen Wege zur Wiederentfernung mitabsorbierter Schwefel-Verbindungen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  u. a.) finden, damit wirklich nur der  $\text{SO}_2^{+}$ -Gehalt der Luft trübungsphotometrisch bestimmt wird.

Wie bedeutungsvoll die Kenntnis des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalts der Luft in gefährdeten Gebieten gerade an Nebeltagen sein kann<sup>15)</sup>, zeigen Ausführungen von *Collumbine* und Mitarbeitern<sup>4)</sup>, wonach der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt der Luft in London an Nebeltagen bis zu 3mal höher ist als an nebelfreien Tagen. Legt man dieses Verhältnis für die smog-Katastrophe in London 1952 zugrunde, so kommt man rechnerisch zu einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Wert von 4 ppm für die damalige Situation.

Der Vergleich zwischen dieser Zahl und dem 1952 in Amerika festgelegten Grenzwert von 0,23 ppm  $H_2SO_4$  gibt zu denken.

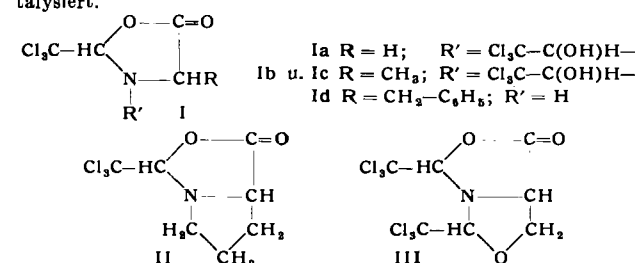
Die Möglichkeit, schnell und an vielen Stellen kleine Luftproben zu nehmen und sie rasch auf  $\text{SO}_4^{2-}$  zu analysieren, ist durch die Anwendung der verschärften Mikro-Sulfat-Bestimmungsmethode besonders gegeben.

Die Kenntnis der Bewegung des  $\text{SO}_4^{2-}$ - bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalts der Außenluft an kritischen Tagen ist im Sinne eines rechtzeitigen smog-Warndienstes zum Schutze der Bevölkerung besonders bedeutungsvoll. Eingegangen am 22. Dezember 1958. [A 930]

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [A 939]

Cystein verhält sich wie Serin.

Durch schwache Säuren werden die Additionsreaktionen katalysiert.



Die Oxazolidon-Derivate reagieren in indifferenten Lösungsmitteln bei 20–40 °C glatt mit genügend basischen prim. Aminen und ergeben mit Glycinäthylester die entspr. Formyl-dipeptid-ester. In einigen Reaktionen wurde Triäthylamin zugesetzt. Die Formyl-dipeptid-ester wurden unter milden Bedingungen zunächst sauer und dann alkalisch verseift. In den untersuchten Beispielen erwiesen sich die meist in guter Ausbeute erhaltenen Dipeptide als chromatographisch und optisch rein.

Mit Glycyl-glycin-äthylester setzt sich das Oxazolidon-Derivat Ia zu einer Verbindung um, die auf Grund der Summenformel Formyl-glycyl-glycyl-glycinäthylester ist.

Die aus Ia und Ib mit Diazomethan dargestellten Methoxy-Verbindungen ergeben mit Glycin-athylester Formyl-dipeptidester, die den methylierten Chloralyl-Rest noch enthalten. Sie werden durch verd. Säuren zu Dipeptidester-hydrochloriden gespalten.

Eingegangen am 20. März 1959 [Z 767]

<sup>1)</sup> Angemeldet zum DP am 19. 3. 1958.

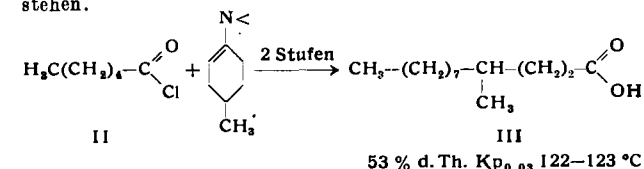
### Einfache Synthese der D,L-Tuberkulostearinsäure

Von Prof. Dr. S. HÜNIG und Dipl.-Chem. M. SALZWEDEL\*)

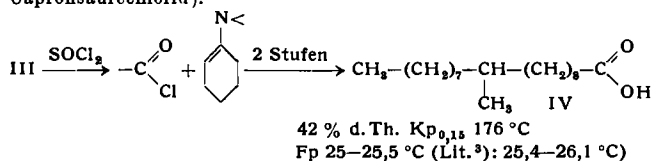
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/L.

1-Morpholino-cyclohexen (I) lässt sich glatt acylieren<sup>1)</sup>. Die nach Hydrolyse entstehenden 2-Acyl-cyclohexanone werden durch konz. Kalilauge vorwiegend zu  $\epsilon$ -Acyl-capronsäuren gespalten, deren Reduktion zu um 6 C-Atome verlängerten Carbonsäuren führt<sup>2)</sup>.

Der gleichen Reaktionsfolge lassen sich auch die aus methylierten Cyclohexanonon bequem zugänglichen Enamine unterwerfen, so daß methyl-verzweigte Carbonsäuren (z. B. III) entstehen.



Setzt man das Säurechlorid von III mit I um, so resultiert DL-Tuberkulostearinsäure (IV; Ausbeute 22 % d. Th., bezogen auf Capronsäurechlorid).



Eingegangen am 26. März 1959 [Z 760]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

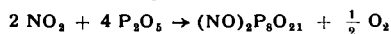
<sup>\*</sup>) Diplomarbeit M. Salzweil, Univers. Marburg 1958. — <sup>1</sup>) S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 [1957]. — <sup>2</sup>) Dieselben, ebenda 91, 129 [1958]. — <sup>3</sup>) F. S. Prout, J. Cason u. A. W. Ingersoll, J. Amer. chem. Soc. 69, 1233 [1947]; 70, 299 [1948].

## Nitrosyl-Verbindungen kondensierter Metaphosphorsäuren

Von Prof. Dr. F. SEEL, Dipl.-Chem. R. SCHMUTZLER und Dipl.-Chem. K. WASEM

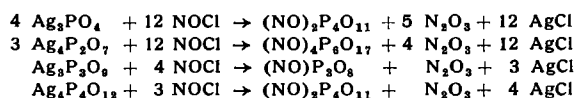
Laboratorium für anorganische Chemie der T.H. Stuttgart

Nach Literaturangaben bildet Stickstoffdioxid mit Diphosphorperoxyd ein Additionsprodukt<sup>1)</sup> bzw. es sollen die beiden Oxyde bei erhöhter Temperatur miteinander unter Sauerstoff-Abspaltung zu (NO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reagieren<sup>2)</sup>. Wir konnten zeigen, daß sich flüchtiges Diphosphorperoxyd (P<sub>2</sub>O<sub>10</sub>) mit Stickstoffdioxid reproduzierbar entsprechend



umsetzt. Die Formel der Substanz wurde durch Bestimmung des N- und P-Gehaltes, sowie durch Ermittlung der Oxydationszahl des Stickstoffs begründet. Ihre Hydrolyse ergibt HNO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bzw. NO + NO<sub>2</sub>) sowie — papierchromatographisch nachweisbar — Mono-, Di-, Tri-, Tetraphosphorsäure, Tetrametaphosphorsäure und höher kondensierte Phosphorsäuren. In konz. Schwefelsäure und syrupöser Phosphorsäure löst sich (NO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>21</sub> ohne Zersetzungserscheinungen. Diese Lösungen zeigen bei Zusatz von Reduktionsmitteln wie Methanol die blaue Farbe der Stickoxyd-nitrosyl-Verbindungen<sup>3)</sup> („blaue Phosphorsäure“). Offensichtlich handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt von NO<sub>2</sub> mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> um das Nitrosylsalz einer mindestens vierfach kondensierten Tetrametaphosphorsäure. (Auch das IR-Spektrum gibt hierfür Anhaltspunkte.) (NO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>21</sub> ist nicht sublimierbar. Die Verbindung zersetzt sich im Vakuum erst oberhalb 300 °C.

Weiterhin lassen sich definierte Nitrosyl-Verbindungen höher kondensierter Metaphosphorsäuren durch Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Silberphosphaten bei Raumtemperatur oder auch erhöhter Temperatur erhalten:



Bei ihrer Hydrolyse entstehen wiederum die Bausteine, aus welchen ihr Anion aufgebaut worden ist. Die aus Silbertetrametaphosphat dargestellte Verbindung (NO)<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>11</sub> läßt sich bei 250 °C in (NO)<sub>2</sub>P<sub>8</sub>O<sub>21</sub> umwandeln.

Eingegangen am 8. April 1959 [Z 766]

<sup>1</sup>) J. W. Smith, J. chem. Soc. [London] 1928, 1886. — <sup>2</sup>) E. M. Stoddart, ebenda 1938, 1459. — <sup>3</sup>) F. Seel, B. Ficke, L. Riehl u. E. Völkl, Z. Naturforsch. 8b, 607 [1953]; F. Seel u. H. Sauer, Z. anorg. allg. Chem. 292, 1 [1957]; diese Ztschr. 69, 135 [1957].

## Halogenid-Katalyse beim Peroxyd-Zerfall

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. ADOLF WAGNER, cand. chem. R. BLASCHKE und Dipl.-Chem. G. DEMETRIADES

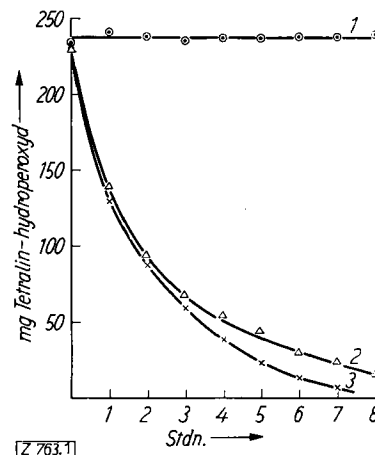
Institut für organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Bei der halogenid-katalysierten Autoxydation des Tetralins<sup>1)</sup> erhielten wir Tetralin-hydroperoxyd in geringerer Ausbeute als in der Literatur<sup>2)</sup> angegeben war. Um diesen Befund aufzuklären, haben wir den Einfluß der Halogenide des Dibutylamins auf den Zerfall des Tetralin-hydroperoxyds untersucht.

Während Tetralin-hydroperoxyd in Tetralin bei 80 °C unter Reinst-Stickstoff — auch in Gegenwart von Dibutylammonium-perchlorat und -fluor-borat — innerhalb 8 h keinerlei Zersetzung zeigt (Abb. 1, Kurve 1), wird es in Gegenwart von Dibutylamin-hydrochlorid und -hydrobromid rasch abgebaut (Abb. 1, Kurve 2

und 3). Eine Auswertung der Befunde ergibt, daß die katalysierte Zerfallsreaktion in Bezug auf das Tetralin-hydroperoxyd wahrscheinlich I. Ordnung ist und daß der durch Bromid und Chlorid katalysierte Zerfall um 2 Zehnerpotenzen schneller abläuft als der nicht katalysierte<sup>3)</sup>. Auch beim Zerfall des Benzoylperoxyds

Abb. 1  
Zerfall von Tetralin-hydroperoxyd bei 80 °C unter Stickstoff  
Kurve 1: 20 cm<sup>3</sup> Tetralin + 232 mg Tetralin-hydroperoxyd;  
Kurve 2: 20 cm<sup>3</sup> Tetralin + 232 mg Tetralin-hydroperoxyd + 100 mg Dibutylamin-hydrochlorid  
Kurve 3: 20 cm<sup>3</sup> Tetralin + 232 mg Tetralin-hydroperoxyd + 100 mg Dibutylamin-hydrobromid



in Benzol bei 70 °C haben wir eine Katalyse durch Dibutylamin-hydrochlorid beobachtet. Nur ist hier die Zerfallsbeschleunigung erheblich geringer als beim Tetralin-hydroperoxyd. Wir nehmen daher an, daß die Halogenide bei der Autoxydation als Katalysatoren des Peroxyd-Zerfalles wirksam sind.

Eingegangen am 31. März 1959 in Erweiterung einer der Redaktion am 29. Januar 1959 zugegangenen Zuschrift. [Z 763]

<sup>1</sup>) H. Brederick, A. Wagner, K.-G. Kottenhahn, A. Kottenhahn u. R. Blaschke, diese Ztschr. 70, 503 [1958]. — <sup>2</sup>) H. Hock u. W. Susemihl, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 [1933]. — <sup>3</sup>) A. Robertson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 1578.

## Über die aus Sahne isolierte Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN, Dr. V. BRAUN, Dipl.-Chem. F. A. NEUGEBAUER und H. TRISCHMANN  
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Die vor kurzem<sup>1)</sup> beschriebene Substanz (Fp 79–80 °C) ist von uns durch Abbau und Synthese als N-Methyl-N'-phenyl-N-formylhydrazin erkannt worden<sup>2)</sup>. Es handelt sich nicht um ein Naturprodukt. Die Möglichkeit, daß medikamentös verabreichtes Antipyrin bzw. ein verwandtes N-Phenyl-pyrazolon Anlaß zur Ausscheidung dieser Substanz in der Milch hätte sein können<sup>3)</sup>, haben wir an Kaninchen und Hunden geprüft, doch konnten wir nach Verabfolgung von 2,00 bzw. 5,00 g Pyrimidon je Tier im Laufe von 7 Tagen die Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O im Harn nicht nachweisen (papierchromatographisch wären noch ca. 3 mg in der gesamten Harnmenge jedes Tieres nachweisbar gewesen). Nach Mitteilung der Firma E. Merck, Darmstadt, welche für uns die Verseifung des Sahnefettes (28 kg) vor Jahren durchgeführt hatte, ist damals in der Firma mit N-Methyl-N'-phenyl-N-formylhydrazin gearbeitet worden. In der Literatur war die Substanz nicht beschrieben.

Eingegangen am 17. April 1959 [Z 769]

<sup>1</sup>) R. Kuhn u. V. Braun, diese Ztschr. 70, 504 [1958]. — <sup>2</sup>) Dissertation V. Braun, T.H. Stuttgart 1959; Diplomarbeit F. A. Neugebauer, Univers. Heidelberg 1959; Fp der synthet. Substanz 81 °C. — <sup>3</sup>) Nach L. Knorr, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 771 [1892]; 39, 3265 [1906], gibt Antipyrin beim Kochen mit alkohol. KOH N-Methyl-N'-phenylhydrazin.

## Über ein isomeres Aceton-hydrizon

Von Dr. H. J. ABENDROTH

Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Bei der Behandlung des kürzlich von uns beschriebenen Aceton-isohydrizons<sup>1)</sup> mit Chlor in natronalkalisch-wässriger Lösung schied sich ein schwach gelbes Öl ab, das in kleiner Menge isoliert und u. a. destilliert werden konnte.

Bei der Aufarbeitung einer größeren Menge (ca. 30 g) ereignete sich eine brisante Explosion, als das rohe Öl zur Trocknung bei etwa 0 °C in einem Glaskolben mit wasserfreiem Natriumsulfat geschwenkt wurde. Über die Natur der gefährlichen Substanz sowie die Umsetzung, die zu ihr geführt hat, ist vorläufig noch nichts bekannt.

Eingegangen am 24. April 1959 [Z 772]

<sup>1</sup>) H. J. Abendroth u. G. Henrich, diese Ztschr. 71, 283 [1959].