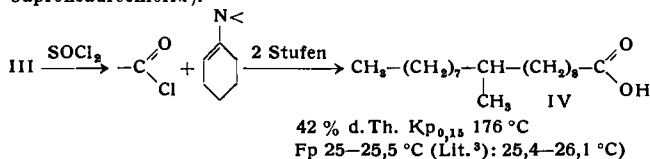


Setzt man das Säurechlorid von III mit I um, so resultiert DL-Tuberkulostearinsäure (IV; Ausbeute 22 % d. Th., bezogen auf Capronsäurechlorid).



Eingegangen am 26. März 1959 [Z 760]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

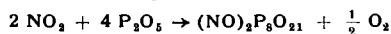
^{*}) Diplomarbeit M. Salzweil, Univers. Marburg 1958. — ¹) S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 [1957]. — ²) Dieselben, ebenda 91, 129 [1958]. — ³) F. S. Prout, J. Cason u. A. W. Ingersoll, J. Amer. chem. Soc. 69, 1233 [1947]; 70, 299 [1948].

Nitrosyl-Verbindungen kondensierter Metaphosphorsäuren

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

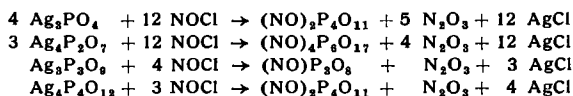
Laboratorium für anorganische Chemie der T.H. Stuttgart

Nach Literaturangaben bildet Stickstoffdioxid mit Diphosphorperoxyd ein Additionsprodukt¹⁾ bzw. es sollen die beiden Oxyde bei erhöhter Temperatur miteinander unter Sauerstoff-Abspaltung zu (NO)₂P₂O₅ reagieren²⁾. Wir konnten zeigen, daß sich flüchtiges Diphosphorperoxyd (P₂O₁₀) 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 HNO₃ und N₂O₃ (bzw. NO + NO₂) sowie — papierchromatographisch nachweisbar — Mono-, Di-, Tri-, Tetraphosphorsäure, Tetrametaphosphorsäure und höher kondensierte Phosphorsäuren. In konz. Schwefelsäure und syropöser Phosphorsäure löst sich (NO)₂P₂O₂₁ ohne Zersetzungserscheinungen. Diese Lösungen zeigen bei Zusatz von Reduktionsmitteln wie Methanol die blaue Farbe der Stickoxyd-nitrosyl-Verbindungen³⁾ („blaue Phosphorsäure“). Offensichtlich handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt von NO₂ mit P₂O₅ um das Nitrosylsalz einer mindestens vierfach kondensierten Tetrametaphosphorsäure. (Auch das IR-Spektrum gibt hierfür Anhaltspunkte.) (NO)₂P₂O₂₁ 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)₂P₄O₁₁ läßt sich bei 250 °C in (NO)₂P₂O₂₁ umwandeln.

Eingegangen am 8. April 1959 [Z 766]

¹) J. W. Smith, J. chem. Soc. [London] 1928, 1886. — ²) E. M. Stoddart, ebenda 1938, 1459. — ³) 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

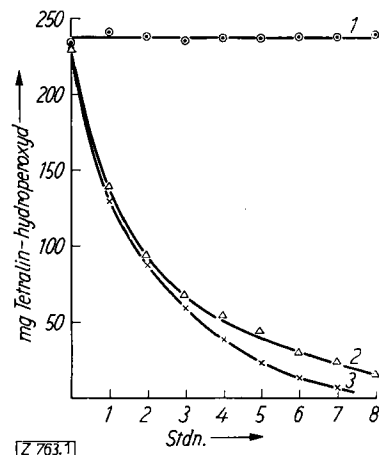
Institut für organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Bei der halogenid-katalysierten Autoxydation des Tetralins¹⁾ erhielten wir Tetralin-hydroperoxyd in geringerer Ausbeute als in der Literatur²⁾ 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 katalysierte³⁾. Auch beim Zerfall des Benzoylperoxyds

Abb. 1
Zerfall von Tetralin-hydroperoxyd bei 80 °C unter Stickstoff
Kurve 1: 20 cm³ Tetralin + 232 mg Tetralin-hydroperoxyd;
Kurve 2: 20 cm³ Tetralin + 232 mg Tetralin-hydroperoxyd + 100 mg Dibutylamin-hydrochlorid
Kurve 3: 20 cm³ 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]

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

Über die aus Sahne isolierte Verbindung C₈H₁₀N₂O

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 kurzem¹⁾ beschriebene Substanz (Fp 79–80 °C) ist von uns durch Abbau und Synthese als N-Methyl-N'-phenyl-N-formylhydrazin erkannt worden²⁾. 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 können³⁾, 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 C₈H₁₀N₂O 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]

¹) R. Kuhn u. V. Braun, diese Ztschr. 70, 504 [1958]. — ²) Dissertation V. Braun, T.H. Stuttgart 1959; Diplomarbeit F. A. Neugebauer, Univers. Heidelberg 1959; Fp der synthet. Substanz 81 °C. — ³) 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-isohydrizons¹⁾ 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]

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