

Umsetzung von Phosgen mit Lithiumkohlenwasserstoffen

Von Dr. F. GLASER und W. SCHÄFER

Institut für Chemische Technologie der T. H. Aachen

Phosgen reagiert mit Phenyl-lithium in guter Ausbeute (64%) zu Triphenylcarbinol. Das offenbar als Zwischenprodukt gebildete Benzophenon konnte nicht abgefangen werden. Mit n-Butyllithium hingegen erhält man ein Reaktionsgemisch von n-Tributylcarbinol, 5-Butynonen und in geringer Ausbeute n-Dibutylcarbinol. Ein Überschuß von Phosgen fördert die Dehydratation des Tributylcarbinols zu 5-Butynonen. Auch hier konnte das Zwischenprodukt, n-Dibutylketon nicht abgefangen werden. Die Gesamtausbeute betrug 72%, davon 61% an 5-Butynonen.

Beide Umsetzungen werden in absolutem Diäthyläther ausgeführt.

Eingegangen am 17. April 1959 [Z 771]

Nebenreaktionen der Anilin-Druckhydrierung

Von Ing. St. MIZERA

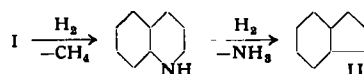
Institut für Chemie der Pädagogischen Hochschule Prag

Bei der katalytischen Druckhydrierung von Anilin wurde bisher neben Dicyclohexylamin Cyclohexylamin erhalten¹⁾.

Eigene Versuche mit WS₂ als Katalysator (Anfangsdruck des Wasserstoffs 100 atm, 30 min bei 250 °C) ergaben bei 40-proz. Umsatz neben anderen hochsiedenden (195–280 °C) Stickstoff-Verbindungen, N-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (Kairolin, I) in etwa 0,05% Ausbeute (berechnet auf Anilin). Die Bildung dieser Substanz ist ein interessanter Beweis für die Möglichkeit des Entstehens von Heterocyclen.

Hydrierung des Anilins mit WS₂ bei einem Anfangsdrucke von 100 atm und 450 °C (Reaktionsdauer 30 min) ergab 43% Cyclohexan.

Neben diesem Hauptprodukt wurden auch die hochsiedenden Hydrierungsprodukte der Nebenreaktionen aufgefangen. Aus der Mischung wurden äquivalente Mengen (rd. 0,03%) Dekahydrochinolin und Bicyclo[4.3.0]nonan(II) isoliert. Es erscheint möglich, daß diese Produkte über eine Zersetzung des Kairolins entstehen:



Daß Chinoline unter ähnlichen Verhältnissen eine Fülle der verschiedensten Hydrierungsprodukte ergeben, ist bekannt²⁾.

Eingegangen am 9. März 1959 [Z 770]

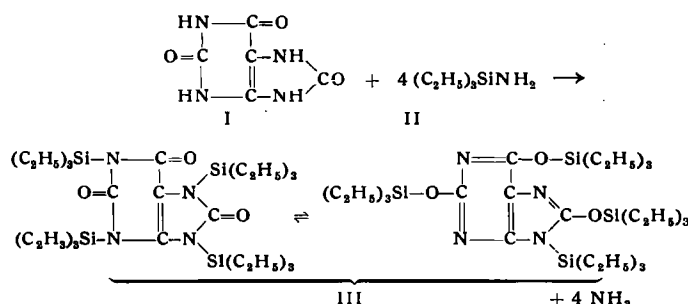
¹⁾ V. Ipatieff: Catalytic Reactions at High Pressures, New York 1936; Goodyear Tire and Rubber Co, Fr. Patent 750903, 22/VIII. 1933. — ²⁾ H. Adkins u. H. I. Cramer, J. Amer. chem. Soc. 52, 4349 [1930]; V. Ipatieff: Catalytic Reactions at High Pressures, New York 1936; I. B. Rapaport: Iskustvennoe žldkoe toplivo, Moskau 1949.

Tetra-triäthylsilyl-harnsäure

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER und Dr. A. RITTER¹⁾

Chemisches Institut der Universität Köln

Durch Kochen von Harnsäure (I) mit Triäthyl-aminosilan (II), welches sowohl als Lösungsmittel wie auch als Reaktionspartner dient, entsteht unter Entwicklung von Ammoniak in 90-proz. Ausbeute Tetra-triäthylsilyl-harnsäure (III). Diese läßt sich bei 200–205 °C/0,04 Torr unzersetzt destillieren und erstarrt zu einer bei 43 °C schmelzenden kristallinen Masse.



Ob die Tetra-triäthylsilyl-harnsäure in der Lactam- oder in der Lactim-Form vorliegt, wird noch geprüft.

Die von uns gefundene Silylierungsreaktion haben wir bereits mit Erfolg auf weitere Stoffe mit Amid-Struktur und solche mit Betain-Struktur, wie Aminosäuren und Peptide, ausgedehnt.

Statt des Triäthyl-aminosilans verwenden wir auch andere Silazane.

Eingegangen am 27. April 1959 [Z 773]

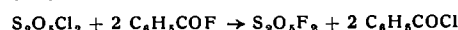
¹⁾ 3. Mitt. über siliciumorgan. Verbindungen; 2. Mitt. vgl. L. Birkhofer u. A. Ritter, Liebigs Ann. Chem. 672, 22 [1958].

Weiteres Darstellungsverfahren für Disulfurylfluorid

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dr. K. BALLREICH

Laboratorium für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart

Disulfurylfluorid wurde bisher aus Schwefeltrioxyd und Antimonpentafluorid, Fluorsulfonsäure und Arsenpentoxyd¹⁾, aus Fluorsulfonsäure und Chloreyan²⁾ sowie aus Calciumfluorid und Schwefeltrioxyd-Überschuß bei 100–300 °C³⁾ gewonnen. Eine weitere einfache Darstellungsmethode für das äußerst giftige⁴⁾ Fluorid der Dischwefelsäure fanden wir in der Umsetzung des leicht zugänglichen Disulfurylchlorids mit Benzoylfluorid:



Die beiden Reaktionspartner werden am besten im Molverhältnis 1:2,5 in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler auf 110 bis 120 °C (Badtemperatur) erhitzt. Die einsetzende Reaktion erkennt man am lebhafter werdenden Sieden. Nach etwa 1 h wird abgekühlt und anschließend rektifiziert. Die Ausbeute beträgt infolge thermolytischer Zersetzung des Disulfurylchlorids nur etwa 50% des erwarteten Wertes. Ein Teil des leichtflüchtigen Produktes (Kp 50,8 °C/752 mm) kann mit Schwefeldioxyd und Chlor durch den Rückflußkühler entweichen. Es empfiehlt sich deshalb, an diesen eine gut gekühlte Kondensationsfalle anzuschließen. Als Nebenprodukt entsteht fernerhin Sulfurylchlorid (70 °C-Fraktion), das sich unterhalb seiner Siede- und Zersetzungstemperatur mit Benzoylfluorid nicht umgesetzt. Aus dem entstandenen Benzoylchlorid läßt sich Benzoylfluorid mit Kaliumfluorsulfinat besonders leicht regenerieren⁵⁾.

Eingegangen am 22. April 1959 [Z 774]

¹⁾ E. Hayek u. W. Koller, Mh. Chem. 82, 942 [1951]; E. Hayek, A. Aignesberger u. A. Engelbrecht, ebenda 86, 735 [1955]. — ²⁾ R. Appel u. G. Eisenhauer, diese Ztschr. 70, 742 [1958]. — ³⁾ E. L. Muettetries u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 80, 5914 [1958]. — ⁴⁾ Disulfurylfluorid ist ein ebenso starkes Atemgift wie Phosgen⁶⁾. — ⁵⁾ F. Seel u. L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 [1955].

Eigenschaften von Ge₄H₁₀ und Ge₅H₁₂

Von Dr. E. AMBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Durch Zersetzung von Magnesiumgermanid in 10-proz., wäßriger Salzsäure wurde ein Gemisch von Germaniumwasserstoffen dargestellt. Nach dem Abdestillieren der bekannten Germane GeH₄, Ge₂H₆ und Ge₃H₈ im Hochvakuum nach L. M. Dennis, R. B. Corey und R. W. Moore¹⁾ bei maximal –21 °C Badtemperatur verblieb als Rückstand eine farblose, klare Flüssigkeit. Aus ihr konnten bei einer Badtemperatur von 0 °C bzw. +20 °C das Tetragerman Ge₄H₁₀ und das Pentagerman Ge₅H₁₂ gewonnen werden.

Das Tetragerman wurde zur Reinigung zweimal bei 0 °C fraktioniert destilliert. Zur Kennzeichnung der Reinheit wurde es durch Destillation in drei Fraktionen zerlegt und Vorlauf wie Nachlauf getrennt untersucht. Dampfdruckmessungen zeigten die Identität der Fraktionen.

Aus den Dampfdrücken bei –3 °C und +47 °C ergibt sich die Dampfdruckgleichung: lg p [Torr] = –(1714,6/T) + 6,692 und die molare Verdampfungswärme von 7842 cal. Der extrapolierte Siedepunkt von 176,9 °C stimmt mit dem aus der Egloffschen Siedepunktgleichung für Germaniumwasserstoffe (für Ge₄H₁₀: T₅⁶⁰ [°K] = 446,1 ln 7,0–416,31²⁾) abgeleiteten Wert von 178,6 °C gut überein.

Tetragerman ist eine farblose, leicht bewegliche, in Benzol etwas lösliche Flüssigkeit von widerlichem, dumpfem Geruch. Reines Ge₄H₁₀ ist verhältnismäßig stabil, bei –20 °C kann es in abgeschmolzenen Ampullen unzersetzt aufbewahrt werden. Oberhalb 50 °C zerfällt es zunächst langsam, nach Bildung von Zersetzungsprodukten schneller. Die Thermolyse zeigt drei Stufen: Bei etwa 100 °C disproportioniert es in Monogerman und ein höheres, flüssiges, gelbes, nicht näher untersuchtes German. Bei etwas höheren Temperaturen oder rascherem Erhitzen disproportioniert

Ge₄H₁₀ in Monogerman und höher polymeres, festes, gelbes Polymeren:



Thermischer Zerfall in Germanium und Wasserstoff erfolgt erst bei der Zersetzungstemperatur von Monogerman (etwa 350 °C).

Das bei einer Badtemperatur von + 20 °C erhaltene Pentagerman wurde zweimal fraktioniert destilliert. Zur Kennzeichnung der Reinheit wurde es durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt und deren Identität durch Dampfdruckmessungen bewiesen. Aus den Dampfdrücken bei + 7 °C und + 47 °C ergibt sich die Dampfdruckgleichung: $\lg p [\text{Torr}] = -(1805,8/T) + 6,449$ und als molare Verdampfungswärme 8260 cal. Der extrapolierte Siedepunkt von 234 °C liegt 1 % niedriger als der nach der *Egloffschen* Siedepunktgleichung für Germaniumwasserstoffe (für Ge₅H₁₂: $T_{\text{Sied}} [^\circ\text{K}] = 446,1 \ln 8,0 - 416,31$)²⁾ berechnete Wert 238 °C (bezogen auf absol. Temperaturen).

Ge₅H₁₂ ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von widerlichem, dumpfem Geruch. Es ist im Hochvakuum bei 20 °C und einem Fremddruck < 10⁻⁵ Torr destillierbar. Pentagerman kann wie Tetragerman bei -20 °C in abgeschmolzenen Ampullen unzersetzt aufbewahrt werden. Es disproportioniert bei 100 °C in Monogerman und festes, gelbes Polygerman, oberhalb 350 °C in Germanium und Wasserstoff. Eingegangen am 23. April 1959 [Z 776]

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 46, 657 [1924].

²⁾ W. D. English u. R. V. v. Nicholls, ebenda 72, 2764 [1950].

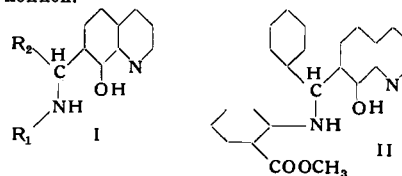
Verteilung der Metall(II)-chelate von in 7-Stellung substituiertem 8-Hydroxychinolin zwischen Wasser und Chloroform

Von Priv.-Doz. Dr. F. UMLAND
und Dipl.-Chem. K.-U. MECKENSTOCK

Institut für Anorganische Chemie der T.H. Hannover

Untersuchungen über die Extrahierbarkeit der Metall(II)-8-hydroxychinolin-Komplexe zeigten, daß man in organischen Lösungsmitteln gut lösliche und stabile Komplexe erhält, wenn sich außer den beiden Oxin-Molekülen noch zwei weitere polare Gruppen, Alkohole, Amine¹⁾, oder ein zusätzliches Oxinmolekül^{2, 3)}, an das Kation unter Bildung oktaedrischer Komplexe anlagern können. Es lag nahe, diese zusätzlichen Liganden als Substituenten des Oxin-Moleküls anzubieten. Durch Mannich-Reaktion erhält man aus einem Amin, einem Aldehyd und Oxin⁴⁾ in 7-Stellung substituierte Oxin-Derivate vom Typ I, die fähig sein sollten, mit der NH-Gruppe eine dritte Koordinationsstelle zu besetzen und okta-

edrische Komplexe mit zweiwertigen Metallen zu bilden. Ausreichend große Gruppen R₁ und R₂ sollten ferner die Bildung extrahierbarer Komplexe mit drei- und höherwertigen Metallen verhindern können.



Eine Verbindung mit solchen Eigenschaften ist das 7-(α-(o-Carboxymethoxyanilino)-benzyl)-8-hydroxychinolin (II), das durch Kondensation aus Anthranilsäure-methylester, Benzaldehyd und Oxin erhalten werden kann. Mit einer Lösung von II in CHCl₃ werden drei- und vierwertige Metalle nicht mehr, zweiwertige Metalle dagegen gut extrahiert: Kupfer, Zink, Cadmium und Quecksilber (10⁻⁴ m) können bereits mit einer < 10⁻³ m II-Lösung in Chloroform in einem Arbeitsgang quantitativ extrahiert werden. Die Chloroform-Lösungen bleiben über mehrere Stunden stabil. Trübungen in der organischen Phase – wie bei Extraktion der einfachen Metall(II)-Oxinate – treten mit II nicht auf.

Im übrigen ähneln die Metallkomplexe von II den Oxinaten: Die p_H-Bereiche der quantitativen Extraktion sind etwa die gleichen. Die Absorptionsmaxima (λ_{max}) haben annähernd die gleiche Lage (~ 380 mμ) wie bei den Oxinaten, und die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (ε_{max}) haben den gleichen oder einen höheren Wert (Zn, Cd) als bei den Oxinaten. Der Cu-Komplex des II hat im Gegensatz zum Kupferoxinat zwei Absorptionsmaxima.

Magnesium (10⁻⁴ m) kann mit einer 0,01 bis 0,02 m II-Lösung in CHCl₃ bei einmaligem Schütteln quantitativ extrahiert werden. Mit den anderen Erdalkalimetallen werden unter diesen Bedingungen keine Chelate gebildet. Da ferner die meisten anderen zweiwertigen Metalle mit KCN getarnt werden können, erweist sich II als nahezu spezifisches Reagenz für Magnesium.

Eingegangen am 29. April 1959 [Z 775]

¹⁾ F. Umland u. W. Hoffmann, diese Ztschr. 68, 704 [1956]; Z. analyt. Chem., im Druck (5. Mitt.). – ²⁾ F. Umland u. W. Hoffmann, Analyst. chim. Acta 17, 234 [1957]. – ³⁾ F. Umland u. K.-U. Meckenstock, Z. analyt. Chem. 165, 161 [1959]. – ⁴⁾ J. P. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 75, 4306 [1953]; 77, 5504 [1955].

Versammlungsberichte

Naturhistorisch-Medizinischer Verein zu Heidelberg

am 13. Mai 1959

E. W. BAADER, Hamm: *Moderne Ergebnisse der Silicose-Forschung.*

Vortr. besprach vor allem Erkrankungen, die Begleit- oder Folgeerscheinungen der Silicose sind. Die früher fest als Folge einer Silicose angesehene Bronchitis ist nach heutiger Auffassung vielmehr eine selbständige Abwehrreaktion des Körpers gegen Staub, der in die Lunge dringt. Dafür spricht vor allem die Häufigkeit der Bronchitis bei Neubergleuten des Ruhrgebietes, die noch keinerlei Anzeichen einer Silicose aufweisen. Es ist wichtig, daß diesem Charakter der Bronchitis als einer Krankheit sui generis durch entsprechende Maßnahmen (Befreiung des Patienten von staubender Arbeit) Rechnung getragen wird.

Eine ebenfalls von der Silicose unabhängige Krankheit ist die Emphysem-Bronchitis, die eine weit häufigere (28 %) Ursache für die Invalidität von Bergarbeitern ist als die Silicose selbst (13 %).

Es ergibt sich daraus auch, daß die frühere Unterscheidung zwischen pathogenem SiO₂-Staub und apathogenem Kohlenstaub sinnlos ist. Beide sind in gleicher Weise schädlich und offenbar ermöglicht erst ihr Zusammenwirken die Entstehung schwerer Silicosen: injiziert man einem Meerschweinchen 5–10 mg reine Kieselsäure, so tritt nur eine geringfügige Silicose (meist in den Lymphknoten) auf. Setzt man der Injektionslösung 90–95 mg Kohle hinzu, so entwickelt sich eine kräftige Silicose, was wohl so zu erklären ist, daß der Kohlenstaub die Lymphwege versperert, wodurch das SiO₂ nicht mehr aus dem Körper entfernt werden kann.

70 % aller an Silicose erkrankten Ruhrbergleute leiden auch an einer aktiven Tuberkulose. Die Gefahr für das Hinzutreten einer TB-Infektion ist im Anfangsstadium der Silicose am größten.

Eine fortgeschrittene Silicose scheint zu gleichzeitiger Arthritis zu prädestinieren. Von 51 an chronischer Arthritis leidenden Walliser Bergleuten haben 90 % auch eine schwere Silicose. Welcher Art die Zusammenhänge zwischen den beiden Erkrankungen sind, ist ungeklärt. Beide sind Erkrankungen des Bindegewebes, beide führen zu einer Verminderung der Serum-Albumine mit gleichzeitiger Vermehrung der γ-Globuline (Immunreaktion). Die Arthritis kann zu Abmagerung und schwerer Verkrüppelung führen.

Eine besonders merkwürdige Form der Silicose ist die „Erbsenkrankheit“, bei der mit dem Sputum Steine ausgeworfen werden, die aus Hydroxylapatit bestehen, bis zu 150 mg wiegen und fast 1 cm lang sein können und dicht aneinanderliegende silicotische Knötchen darstellen.

In der Diskussion berichtete W. Ulmer, Bochum, daß trotz vieler Bemühungen die Entstehung der Silicose noch immer ungeklärt sei. Keine der bestehenden Theorien vermag eine befriedigende Erklärung zu geben: 1. Die Löslichkeitstheorie (Quarz löst sich im Blut und die gelöste Kieselsäure ist schädlich) ist unhaltbar, weil – abgesehen von der äußerst geringen Löslichkeit des Quarzes – das Blut sowieso 1 mg % Kieselsäure enthält, und diese Konzentration auch nach Infusion von Kieselsäure erstaunlich konstant bleibt (Ausscheidung übermäßiger Kieselsäure mit dem Urin). Nach einer Variante dieser Theorie soll Quarz in die Zellen eindringen, dort etwas Kieselsäure bilden, die dann z. B. Mitochondrien-Enzyme hemmt. – 2. Nach der Oberflächen-Theorie soll eine Quarz-Oberfläche als Matrize für ein gerichtetes Aufwachsen von Aminosäuren dienen können. Implantiert man aber Tieren kleine Quarzquader, so geschieht gar nichts. – 3. Eine dritte Theorie sieht die Bildung der Silicose-Knoten als Immunitätsreaktion an. Tatsächlich findet man in der Umgebung junger Knötchen Plasmazellen (Antikörper-Bildungsstätten), doch fehlt auch dieser Theorie die Bestätigung. [VB 193]