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-Tributyl-carbinol, 5-Butylnonen und in geringer Ausbeute n-Dibutylcarbinol. Ein Überschuß von Phosgen fördert die Dehydratation des Tributyl-carbinols zu 5-Butylnonen. Auch hier konnte das Zwischenprodukt, n-Dibutylketon nicht abgefangen werden. Die Gesamtausbeute betrug 72 %, davon 61 % an 5-Butylnonen.

Beide Umsetzungen werden in absolutem Diäthyläther ausgeführt.

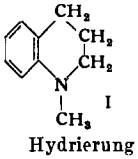
Eingegangen am 17. April 1959 [Z 771]

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 erhalten[1]).

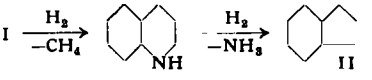
Eigene Versuche mit WS_2 als Katalysator (Anfangsdruck des Wasserstoffs 100 atm, 30 min bei 250 °C) ergaben bei 40-proz. Umsatz neben anderen hochsiedenden (195–280 °C) Stickstoff-Verbindungen, N-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (Kairolin, I) in etwa 0,05 % Ausbeute (berechnet auf Anilin). Die Bildung dieser Substanz ist ein interessanter Beweis für die Möglichkeit des Entstehens von Heterocyclen.



I

Hydrierung des Anilins mit WS_2 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 bekannt[2]).

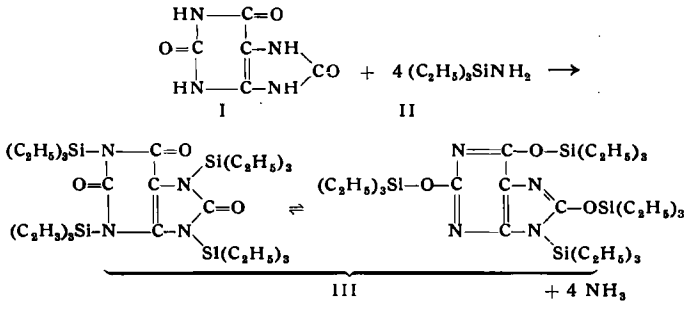
Eingegangen am 9. März 1959 [Z 770]

[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*: Iskusstvennoe židkoe toplivo, Moskau 1949.

Tetra-triäthylsilyl-harnsäure

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER und Dr. A. RITTER[1])
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. Birkofer* u. *A. Ritter*, Liebigs Ann. Chem. *612*, 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 Arsenpentoxyd[1]), aus Fluorsulfonsäure und Chlorcyan[2]) sowie aus Calciumfluorid und Schwefeltrioxyd-Überschuß bei 100–300 °C[3]) gewonnen. Eine weitere einfache Darstellungsmethode für das äußerst giftige[4]) Fluorid der Dischwefelsäure fanden wir in der Umsetzung des leicht zugänglichen Disulfurylchlorids mit Benzoylfluorid:

$$S_2O_5Cl_2 + 2\ C_6H_5COF \rightarrow S_2O_5F_2 + 2\ C_6H_5COCl$$

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 umsetzt. Aus dem entstandenen Benzoylchlorid läßt sich Benzoylfluorid mit Kaliumfluorsulfinat besonders leicht regenerieren[5]).

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. Muetterties* u. *D. D. Coffman*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 5914 [1958]. — [4]) Disulfurylfluorid ist ein ebenso starkes Atemgift wie Phosgen[3]). — [5]) *F. Seel* u. *L. Riehl*, Z. anorg. allg. Chem. *282*, 293 [1955].

Eigenschaften von Ge_4H_{10} und Ge_5H_{12}

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 GeH_4, Ge_2H_6 und Ge_3H_8 im Hochvakuum nach *L. M. Dennis, R. B. Corey* und *R. W. Moore*[1]) 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 Ge_4H_{10} und das Pentagerman Ge_5H_{12} 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 Dampfdrucken 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 *Egloff*schen Siedepunktsgleichung für Germaniumwasserstoffe (für Ge_4H_{10}: T_S^{760} [°K] = 446,1·ln7,0−416,31)[2]) abgeleiteten Wert von 178,6 °C gut überein.

Tetragerman ist eine farblose, leicht bewegliche, in Benzol etwas lösliche Flüssigkeit von widerlichem, dumpfem Geruch. Reines Ge_4H_{10} 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 in ein höheres, flüssiges, gelbes, nicht näher untersuchtes German. Bei etwas höheren Temperaturen oder rascherem Erhitzen disproportioniert