

Gesamt-Redoxkapazität 0,45 Äqu. betrug, ca. 0,136 Äqu. Wasserstoffperoxyd gebildet wurden. Führt man die so angereicherte H_2O_2 -Lösung in eine frisch regenerierte Kolonne über, so kann die Anreicherung um etwa denselben Betrag erhöht werden. Bei höherer Konzentration ist die Reproduzierbarkeit der Anreicherung schlecht. Bei 1 bis 2 n H_2O_2 -Lösung werden die Redoxharze bei längerer Einwirkung anscheinend stark abgebaut.

Experimentelles

Zu den Untersuchungen wurden Kolonnen von 1 m Länge und 4,5 cm Durchmesser benutzt (siehe Abb. 8). In der jeweiligen Kolonne befand sich ein weiteres Rohr mit einem Durchmesser von 0,8 cm, durch das die Rohre a und b durchgeführt wurden. Die

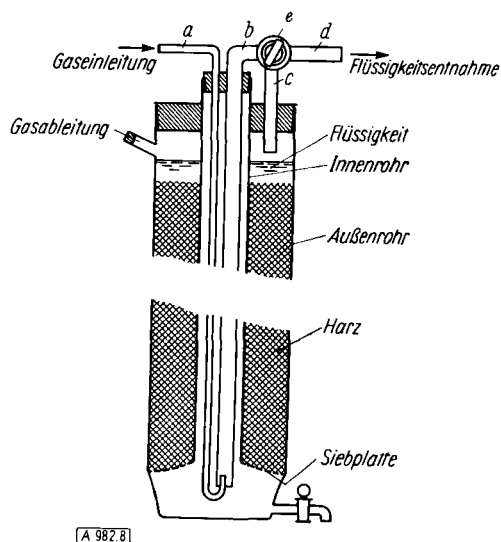


Abb. 8. Umlaufapparat zur Anreicherung von H_2O_2

Kolonnen waren jeweils mit ca. 0,6 l gequollenem Redoxharz gefüllt. Die Gesamt-Redoxkapazität der Kolonne mit dem Redoxharz RP betrug ca. 0,45 Äqu. und diejenige der Kolonne mit dem Redoxharz RPS ca. 0,6 Äqu. Die Redoxharze hatten Korngrößen

von 0,2 bis 0,5 mm. Die gesamte sich in der Kolonne befindende Flüssigkeitsmenge betrug ca. 0,8 l. Zum Umpumpen der Flüssigkeit wurden durch das Gaseinleitungsrohr a entweder Sauerstoff (bei der H_2O_2 -Gewinnung) oder Stickstoff (bei der Regenerierung) eingeleitet (40 cm^3/min). Das Gas drückte dann die durch die Redoxharzkolonne geflossene Flüssigkeit im Rohr b nach oben. Der Dreiwegehahn e wurde während des Umpumpens so gestellt, daß die Flüssigkeit durch das Rohr c wieder oberhalb der Harzmasse in die Kolonne zurückfloß. Um die jeweiligen H_2O_2 -Konzentrationen bestimmen zu können, wurde der Dreiwegehahn e so gestellt, daß am Rohr d kleine Flüssigkeitsproben entnommen werden konnten. Die Konzentration der Stabilisatoren betrug 0,1 %. Die Redoxharze wurden regeneriert mit: 1. TiCl_3 -Lösung, 2. SO_2 , 3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung.

Regenerierung mit TiCl_3 -Lösung: Eine 15-prez. TiCl_3 -Lösung wurde im Verhältnis 1:3 mit 1 n H_2SO_4 verdünnt und die erhaltene Lösung solange durch die Kolonne geschickt, bis die ausfließende Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Nach mehrtägigem Stehen mit TiCl_3 -Lösung wurde das Harz mit ausgekochter 1 n H_2SO_4 im Stickstoff-Strom titan-frei und anschließend mit ausgekochtem Wasser in Stickstoff-Atmosphäre neutral gewaschen.

Regenerierung mit SO_2 : Die Regenerierung gelang durch Einleiten von SO_2 durch das Einleitungsrohr e in die mit Harz und H_2O beschickte Kolonne, wobei der Gasdruck die Flüssigkeit laufend umwälzte. Das SO_2 wurde mit H_2O in Stickstoff-Atmosphäre ausgewaschen.

Regenerierung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung: Die Regenerierung verlief wie unter 1. beschrieben. Als Regenerierungsmittel wurde eine Lösung verwendet, die 84 g NaHCO_3 und 60 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ auf 1 l Wasser enthielt. Überschüssiges Reduktionsmittel wurde mit NaHCO_3 -Lösung ausgewaschen und danach die Kolonne wieder neutral gewaschen.

Bei allen Untersuchungen und Prozessen wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

Untersuchung der Stabilisierung der H_2O_2 -Lösungen in Gegenwart von Redoxharzen: Die Untersuchung geschah in Flaschen von 150 cm^3 Inhalt, in die 11 cm^3 gequollenes Harz in der oxidierten Form eingefüllt wurden. Anschließend wurden 100 cm^3 der H_2O_2 -Lösung und die verschiedenen Stabilisatoren zugegeben. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden je 5 cm^3 Lösung zur Titration (mit 1/100 n KMnO_4 -Lösung) entnommen und die Gefäße mit 5 cm^3 Lösung, die in der Zusammensetzung der entnommenen entsprach, wieder aufgefüllt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Eingegangen am 13. August 1959 [A 982]

Zuschriften

Silylierung optisch-aktiver Aminosäuren

Von Dr. K. RÜHLMANN¹⁾

Justus-von-Liebig-Institute der Universität Halle-Wittenberg,
Institut für Organische Chemie

Das Na- und das Cu-Salz des L(-)-Leucins lassen sich mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin zu etwa 80 % in den N-Trimethylsilyl-L(-)-leucin-trimethylsilylester (Ia) überführen. Durch Umsatz des L(-)-Leucins mit Diäthylamino-trimethylsilan²⁾ kann die gleiche Verbindung (Ib) erhalten werden. Der N-Trimethylsilyl-L(-)-leucin-trimethylsilylester ist eine farblose, thermisch stabile Flüssigkeit vom $K_{p,0,8}$ 63 °C, n_D^{20} 1,4244, d_4^{20} 0,8729 und $[\alpha]_D^{23}$ -16,7° (Benzol). Die Solvolyse von Ia und Ib mit Wasser oder Alkoholen führt in nahezu quantitativen Ausbeuten zu L(-)-Leucin. Der Vergleich der optischen Aktivität der Ausgangs-Aminosäure mit den Aktivitäten der durch Solvolyse von Ia und Ib gewonnenen Präparate zeigt, daß beim Umsatz der Aminosäuren zu Silyl-Derivaten und bei deren Solvolyse keine Racemisierung auftritt.

Ursprüngliches Leucin³⁾ $[\alpha]_D^{23}$: +17,3

Leucin durch Solvolyse von Ia $[\alpha]_D^{23}$: +17,2

Leucin durch Solvolyse von Ib $[\alpha]_D^{23}$: +17,4

Die untersuchten Solvolyseprodukte von Ia und Ib wurden durch Zusatz der berechneten Mengen Äthanol zu den ätherischen Lösungen der Silylester erhalten.

Eingegangen am 10. August 1959 [Z 830]

¹⁾ 3. Mitt. Über die Si-N-Bindung; 2. Mitt. vgl. K. Rühlmann, J. prakt. Chem., im Druck. — ²⁾ Vgl. 2. Mitt. u. L. Birkofer u. A. Ritter, diese Ztschr. 71, 372 [1959]. — ³⁾ Handelspräparat der Fluka AG., Buchs/SG. Die Drehung wurde in 20-proz. Salzsäure bestimmt.

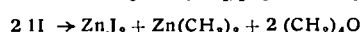
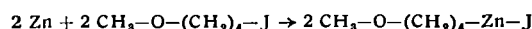
Spaltung halogenierter gemischter Äther durch metallisches Zink

Von Dr. K. H. THIELE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

1-Methoxy-4-jodbutan (I) reagiert unter Luftabschluß bei 100 °C mit metallischem Zink (Legierung mit 10 % Kupfer).

Dabei entstehen Zinkjodid, Tetrahydrofuran und Zinkdimethyl, deren Bildung sich durch den Zerfall von intermediär entstandenen II erklären läßt.

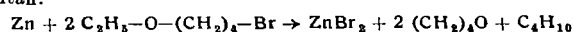


Das Zinkdimethyl bildet dabei mit dem Tetrahydrofuran eine bei 82 °C siedende Additionsverbindung der angenäherten Zusammensetzung $2 \text{ Zn(CH}_3\text{)}_2 \cdot 3 \text{ THF}$.

Ein Teil I wird unter den angeführten Bedingungen katalytisch in Methyljodid und Tetrahydrofuran aufgespalten.

1-Äthoxy-4-jodbutan reagiert unter den gleichen Reaktionsbedingungen völlig analog zu Zinkdiäthyl, Zinkjodid, Tetrahydrofuran und Äthyljodid.

Bei der Einwirkung entspr. bromierter Äther auf eine Zink-Kupfer-Legierung überwiegt die katalytische Zersetzung. 1-Methoxy-4-brombutan bildet nur zu etwa 1 % Zinkdimethyl und Zinkjodid und zerfällt vorwiegend in Tetrahydrofuran und in Methylbromid. Die Legierung wird nur geringfügig angegriffen. 1-Äthoxy-4-brombutan zerfällt gleichartig und liefert nur eine ganz untergeordnete Menge an Zinkdiäthyl. Zusätzlich entsteht Butan.



Die untersuchten Äther sind für sich bei 100 °C völlig stabil und werden auch durch metallisches Kupfer allein nicht verändert. Reines Zink reagiert wie die Legierung, allerdings viel langsamer.

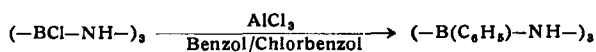
Eingegangen am 21. August 1959 [Z 824]

Darstellung von B-Triphenyl-borazol durch Friedel-Crafts-Reaktion

Von Dr. K. NIEDENZU und Dr. J. W. DAWSON

Department of Chemistry, Duke University, and
Office of Ordnance Research, U. S. Army,
Durham, North Carolina, USA

Borazol, $B_3N_3H_6$, ist mit Benzol isoster und isoelektronisch. Bei unseren Untersuchungen über „organische“ Reaktionen des „anorganischen Benzols“ fanden wir, daß beim Kochen von B-Trichlor-borazol mit Aluminiumchlorid in einer Lösung von Benzol/Chlorbenzol am Rückfluß eine Friedel-Crafts-Reaktion eintritt:



Beim Aufarbeiten des Reaktionsmaterials konnte B-Triphenyl-borazol in 24-proz. Ausbeute isoliert werden. Nach Umkristallisation aus n-Heptan farblose Kristalle, Fp 183 bis 185 °C. Die Verbindung wurde u. a. durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert.

B-Triphenyl-borazol wurde bereits früher aus Phenyl-bor-dichlorid und wasserfreiem Ammoniak¹⁾ und aus Phenylmagnesiumbromid und B-Trichlor-borazol²⁾ dargestellt. Alle drei Methoden liefern identische Substanzen, deren IR-Spektren die erwartete Absorption des Bor-Stickstoff-Sechsrings nahe 6,8 μ zeigen.

Eingegangen am 31. August 1959 [Z 829]

¹⁾ W. L. Ruigh u. Mitarb., WADC (Wright Air Development Center) Technical Report 55-26, Part II, 38 [1956]. — ²⁾ H. J. Becher u. S. Frick, Z. anorg. allg. Chem. 295, 83 [1958].

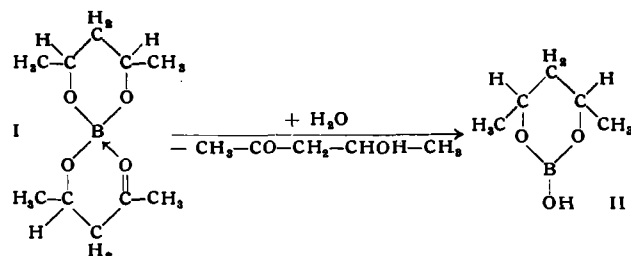
Reduktion von Acetylaceton mit Diboran

Von Dr. H. NÖTH und Dipl.-Chem. L. P. WINTNER

Institut für anorganische Chemie der Universität München

Bekanntlich lassen sich Aldehyde und Ketone mit Diboran zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren^{1,2)}. Wir fanden, daß bei der Einwirkung von Diboran auf Acetylaceton die Carbonyl-Gruppen unter milden Reaktionsbedingungen nicht quantitativ zu dem entsprechenden 1,3-Diol reduziert werden. Dieses Ergebnis führen wir darauf zurück, daß das Sauerstoff-Atom einer Carbonyl-Gruppe mit dem Bor-Atom des gebildeten Borsäureesters I in Wechselwirkung steht und dadurch der Reduktion entgegen wirkt.

Läßt man einen Überschuß von Diboran in Gegenwart von Äther bei Zimmertemperatur auf Acetylaceton einwirken, so bildet sich in exothermer Reaktion eine gelbe Lösung, aus der eine farblose Flüssigkeit, Kp. 96 bis 97 °C, $n_D^{20} = 1,4342$, $D_4^{20} = 1,0142$, isoliert wurde. Auf Grund der Analyse, des Molekulargewichtes (in Benzol) und des IR-Spektrums besitzt die Verbindung die Struktur I. Die Umsetzung von I mit Phenylhydrazin lieferte das Phenylhydrazon von Pentanol-(2)-on-(4), Fp 102 bis 103 °C (Lit.: 102 bis 103 °C³⁾). Beim Stehen an feuchter Luft bzw. vorsichtiger partieller Hydrolyse wird aus I Pentanol-(2)-on-(4) abgespalten unter Bildung der Säure II, farblose Nadeln, Fp 76 bis 77 °C⁴⁾.



Weitere Untersuchungen an Diketonen und β -Ketoestern sollen zeigen, ob sich diese partielle Reduktion der Carbonyl-Gruppen mit Diboran verallgemeinern läßt.

Eingegangen am 16. September 1959 [Z 833]

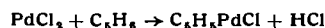
¹⁾ H. C. Brown, H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 61, 673 [1939]. — ²⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. org. Chemistry 22, 1135 [1957]. — ³⁾ L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 306, 326 [1899]. — ⁴⁾ Vgl. P. H. Hermans, Z. anorg. allg. Chem. 142, 103 [1924].

Verbindung des Cyclopentadiens mit Palladium

Von Dr. J. SMIDT und Dr. R. JIRA

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Cyclopentadien gibt mit wäßriger $PdCl_2$ -Lösung¹⁾ einen dunkelbraunen Niederschlag fast quantitativ nach:



Er ist unlöslich in üblichen organischen Lösungsmitteln, löst sich aber tiefrot in wäßrigem, alkoholischem und flüssigem Ammoniak. Bei längerem Stehen oder beim Abdampfen des Lösungsmittels fällt er unverändert wieder aus, wobei jedoch hartnäckig Spuren NH_3 zurückbehalten werden. C_5H_5PdCl reagiert in flüss. NH_3 nicht mit NaC_5H_5 . Beim Erhitzen der wäßrigen Suspension über 100 °C erhielten wir Spuren einer Carbonyl-Verbindung, die nicht identifiziert wurde. Die gesamte organische Substanz fällt dabei als schwarzer Niederschlag zusammen mit dem Palladium aus, wogegen das Chlor als HCl in der farblosen Lösung verbleibt.

Auf Grund des gefundenen Diamagnetismus ($\chi_M = (-30 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$) und des sonst von Palladium-Verbindungen her bekannten Verhaltes ist eine Struktur mit vierfach eben koordiniertem $Pd(II)$ anzunehmen. Ferner werden Chloro-Brücken angenommen, welche durch NH_3 reversibel aufgespalten werden, und somit die Löslichkeit des wahrscheinlich polymeren Produktes in ammoniakalischen Lösungen bedingen. Wegen der ebenen Konfiguration einer Pd -Komplexeinheit ist eine zentrische Bindung des Cyclopentadien-Rings an das Palladium nicht möglich, was durch Messung der IR-Spektren bestätigt werden konnte (Maxima 3049, 2915, 1695, 1621, 1429, 1393, 1361, 1160, 1080, 810, 786 und 769 cm^{-1}).

Umsetzung von $PdBr_2$ mit Cyclopentadien gibt analog C_5H_5PdBr . Es ist in Ammoniak nur mehr schwer löslich. Das IR-Spektrum ist dem des C_5H_5PdCl sehr ähnlich, so daß eine entspr. Struktur anzunehmen ist.

Prof. Dr. G. Joos† und Prof. Dr. E. O. Fischer sind wir für ihr Entgegenkommen, mit dem sie die magnetischen bzw. IR-Untersuchungen ermöglichten, zu Dank verpflichtet. Dr. H. P. Fritz danken wir für die Diskussion der IR-Spektren.

Eingegangen am 11. September 1959 [Z 831]

¹⁾ J. Smidt u. Mitarbb., diese Ztschr. 71, 176 [1959].

Nachweis und Bestimmung von Peroxo-Gruppen

Von Dr. H. HARTKAMP

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Universität Münster/Westf.

Fünfwertiges Vanadin reagiert in sauren Lösungen in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Wasserstoffperoxyd rasch, quantitativ und stöchiometrisch zum intensiv orangefarbenen (Pyridin-2,6-dicarboxylato)-oxo-peroxy-aquovanadat(V)-Anion¹⁾, dessen Ammonium-Salz als beständige, kristallisierte Verbindung erhalten werden konnte²⁾. Analoge Reaktionen werden auch mit anderen Peroxo-Verbindungen beobachtet, z. B. mit Perboraten, mit Peroxy-monoschwefelsäure und mit Ätherperoxyden. Die Reaktion ist für die Peroxo-Gruppe spezifisch und etwa ebenso empfindlich wie der Peroxyd-Nachweis mit Titansulfat. Sie wird durch die üblichen Kat- und Anionen nicht gestört. Als Reagens verwendet man eine Lösung äquivalenter Mengen von Ammonium-monovanadat und Pyridin-2,6-dicarbonsäure, die miteinander zum Ammonium-[(Pyridin-2,6-dicarboxylato)-dioxo-vanadat(V)] reagieren. Man kann diese Substanz durch Eindunsten der wäßrigen Lösung als schwach gelbes Kristallat der Zusammensetzung $NH_4[C_5H_5N(COO)_2VO_2]$ sehr leicht rein erhalten. Möglicherweise ist sie als zweikerniger Komplex mit zwei Sauerstoffatomen als Brückenliganden zu formulieren; das entspräche besser der koordinativen Sechszähligkeit des Vanadins. Die Verbindung ist recht beständig, auch wenn man ihre Lösung auf Filterpapier eintrocknen läßt. Solche Papiere können zum Tüpfelnachweis von Peroxyden benutzt werden. Zur quantitativen Peroxyd-Bestimmung mißt man die Extinktion der orangefarbenen Peroxo-Verbindung (s. o.), $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ m}\mu$. Soll der Peroxyd-Gehalt von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten bestimmt werden, so kann man diese entweder mit einer sauren, wäßrigen Reagenslösung extrahieren und den Extrakt photometrieren, oder man macht das System Probe/Reagens mit einem geeigneten Lösungsvermittler (Methanol, Aceton) einphasig. In beiden Fällen erhält man die gleichen Resultate. Die Meßwerte folgen dem Beerschen Gesetz über den Konzentrationsbereich von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Mol H_2O_2/l ($\approx 0,7$ bis $70 \mu g H_2O_2/ml$). Sie bleiben über lange Zeit konstant. Ihre relativen