

fernt wird. Aber selbst hier würde man bei Anwendung eines zu hohen Vakuums fehlerhafte Resultate erhalten, weil nach Gl. (2) ständig HCl durch Zersetzung nachgeliefert würde. Zusätzlich zu der Bestimmung der freien Salzsäure wird in einer anderen Probe der Gesamtgehalt an Salzsäure in bekannter Weise gravimetrisch bestimmt. Die Differenz der beiden HCl-Werte entspricht der in Chlorsulfonsäure gebundenen Salzsäure; der Gehalt an H_2SO_4 ergibt sich aus der Differenz von 100 und der Summe der Prozentsätze von freier HCl und ClSO_3H . Voraussetzung für diese Methode ist, daß die Chlorsulfonsäure neben ClSO_3H nur H_2SO_4 und freie HCl enthält.

Die Direktbestimmung der freien Salzsäure geschieht mit wesentlich größerer Genauigkeit als die indirekte H_2O -Bestimmung; die gravimetrische Bestimmung der Gesamt-Salzsäure gehört zu den genauesten Methoden der analytischen Chemie. Zudem beträgt der Umrechnungsfaktor von HCl in ClSO_3H nur 3,1955, während nach der herkömmlichen Methode ein Fehler in der indirekten H_2O -Bestimmung sich mit einem Faktor 6,4678 im ClSO_3H -Wert auswirkt.

Arbeitsvorschrift:

In ein trockenes 50 ml-Schliffkölbchen mit Glashahn wird eine Spatelspitze Quarzsand p.a. eingebracht und anschließend das Leergewicht festgestellt. Nach Einpipettieren von 25 ml Chlorsulfonsäure wird abermals gewogen. Das Kölbchen wird 2 h bei 20°C auf ca. 40 Torr (zweckmäßig in Verbindung mit einem Manostaten) evakuiert und anschließend verschlossen. Man belüftet über ein Chlorealcium-Röhrchen und wägt zurück. Die Gewichtsabnahme ($y\%$) ist nicht identisch mit dem Gesamtgehalt an freier Salzsäure, weil eine dem angewendeten Partialdruck entsprechende Salzsäure-Menge in der Chlorsulfonsäure verblieben ist.

Evakuiert man auf z Torr, so verbleiben, unter der Voraussetzung, daß der Henrysche Koeffizient bis zur Sättigung konstant ist, $\frac{z}{760}$ der bei 760 Torr HCl-Druck gelösten HCl-Menge in der Chlorsulfonsäure. Dieser Betrag muß zu dem durch Gewichtsabnahme festgestellten Wert ($y\%$) addiert werden.

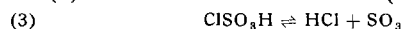
Bei einer Chlorsulfonsäure mit 1,16% Schwefelsäure-Gehalt bestimmten wir die Gesamtlöslichkeit an Salzsäure zu 0,51%. Wenn zu 96 g der gleichen Säure 4 g Monohydrat zugesetzt wurden, ergab sich eine Gesamtlöslichkeit von 0,53%. Für die Praxis ist es also hinreichend genau, mit einem Wert von 0,51% zu rechnen.

Berechnung (Beispiel)

1. Freie Salzsäure
 - a) Evakuierung bei 20°C auf 45 Torr $\rightarrow y\%$... 0,10 %
 - b) Korrekturwert $x = \frac{45}{760} \cdot 0,51$... 0,03 %
- Freie HCl ... 0,13 %

2. Zusammensetzung der Chlorsulfonsäure	
Gesamt-HCl-Gehalt (gravimetrisch)	31,02 %
Freie HCl	— 0,13 %
An SO_3 gebundenes HCl	30,89 %
% Chlorsulfonsäure ($30,89\% \cdot 3,1955$)	98,71 %
Gehalt an freier HCl	+ 0,13 %
Summe	98,84 %
Gehalt an H_2SO_4	1,16 %

Zur Kontrolle wurden 25 ml Chlorsulfonsäure in einer Frittenflasche mit trockener, kohlensäure-freier Luft ausgeblasen, die mit HCl beladene Luft in einer mit H_2O beschickten Spiralwaschflasche mit nachgeschalteter Frittenwaschflasche gewaschen und titriert. Bei Zimmertemperatur beobachtet man mit fortschreitender Entfernung der Salzsäure eine Zersetzung der Chlorsulfonsäure gemäß Gl. (2) und offenbar auch nach Gl. (3).



Da die Zersetzung nach Gl. (2) beträchtlich endotherm ist und die Bildung von Pyrosulfurylchlorid demnach um so unwahrscheinlicher wird, je tiefer die Temperatur ist, bei der die Säure ausgeblasen wird, setzten wir die Temperatur schrittweise bis auf -50°C herab. In dem Waschwasser bestimmten wir einerseits die Gesamtacidität und andererseits den HCl-Gehalt. Bei der Chlorsulfonsäure beträgt der Quotient aus

$$\frac{\text{HCl-Gehalt}}{\text{Gesamtacidität}} = \frac{1}{3}$$

Nach jeweils 18,5 l durchgesaugter Luft wurde der Quotient bestimmt. Er betrug beim ersten Mal 0,977, d. h. es ging im wesentlichen nur Salzsäure über. Nach weiteren 18,5 l sank der Quotient auf 0,680, in der dritten Stufe auf 0,480. Erst beim vierten Durchsaugen ergab sich ein Quotient von 0,33, woraus zu schließen ist, daß nunmehr keine freie Salzsäure mehr vorhanden war. Nach Abzug der Salzsäuremenge, die der gleichzeitig ausgeblasenen Chlorsulfonsäure entsprach, errechnet sich der Salzsäuregehalt der so behandelten Chlorsulfonsäure zu 0,136%. Wenn in der gleichen Chlorsulfonsäure HCl durch Evakuieren auf 45 Torr bei 20°C bestimmt wurde, so fanden wir 0,131%. Zusätzlich führten wir gravimetrische Analysen aus. Tabelle 1 gibt einen Vergleich der Resultate.

Methode	% ClSO_3H	% H_2SO_4	% freie HCl
Titration	95,64	3,59	0,74
Gravimetrisch	98,34	1,41	0,24
45 Torr/ 20°C	98,71	1,16	0,13
Durch Ausblasen	98,68	1,18	0,14
Nach Nádovnik und Batora	95,57	3,33	1,10

Tabelle 1. Analyse technischer Chlorsulfonsäure nach verschiedenen Methoden

Eingegangen am 19. Oktober 1959 [A 8]

Zuschriften

Ein neuer kristallisierter Dicarboxyl-Zucker (6-Aldo-D-fructose)

Von Prof. Dr. R. WEIDENHAGEN
und Dipl.-Zf.-Ing. G. BERNSEE

Zentrallaboratorium der Süddeutschen Zucker-A.G., Neuoffstein

Ein von uns aus einer wild infizierten Saccharose-Lösung isolierter Stamm von *Acetobacter suboxydans* var. *muciparum* erzeugt beim Wachsen in fructose-haltigem Medium ein Stoffwechselprodukt, das sich bei papierchromatographischer Analyse in einem Fleck oberhalb Fructose anzeigt. Wir konnten die zugehörige Substanz in einer Ausbeute von ca. 15% (bezogen auf Fructose) in schön kristallisierter Form ($F_p = 158^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O}) -86,6^\circ$ (keine Mutarotation)) isolieren und ihr die Konstitution einer 6-Aldo-D-fructose zuordnen. Der überraschend beständige Dicarboxylzucker ist nicht gärfähig, reduziert aber bereits in der Kälte Fehlingsche Lösung stark. Partielle katalytische Reduktion liefert unter Aufnahme von 2 H-Atomen Fructose zurück, der

Verbrauch an alkalischer Jod-Lösung entspricht etwa der Oxydation der Aldehyd-Gruppe. Der Zucker bildet bei Zimmertemperatur ein in Wasser unlösliches, kristallisiertes Bis-phenylhydrazon, F_p 123 bis 124°C .

Eingegangen am 8. Januar 1960 [Z 871]

Zum Mechanismus der elektrochemischen Fluorierung und über die Bildung von Jod-monofluorid

Von Prof. Dr. HANS SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. MEINERT

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

Zur Klärung der elektrochemischen Fluorierung¹⁾ wurde Silberfluorid in Acetonitril an unangreifbaren Platinelektroden unter Zusatz organischer Verbindungen (Verhältnis zum CH_3CN etwa 1:1 bis 1:2) elektrolysiert. Die Anwesenheit von festem AgF sorgte für die Sättigung der Lösung an Ag^+ - und F^- -Ionen. Bei 4 bis

6 V und 3 bis 50 mA/cm², also unterhalb des Abscheidungspotentials des Fluors, wurden Modellschubstanzen wie 1,1-Diphenyläthylen, Cyclohexen und Jodbenzol in 1,2-Difluor-1,1-diphenyläthan, 1,2-Difluorhexan und Phenyljodidfluorid überführt. Trans-Stilben lieferte ein fluor-haltiges Produkt, während bei Zusatz von Trichloräthylen die Elektrolyse, infolge Blockierung der Anodenoberfläche durch gebildetes AgCl, nach kurzer Zeit zum Stillstand kam.

Bei dieser „elektrochemischen Fluorierung“ werden die Fluorid-Ionen anodisch weder in einen radikalischen noch in sonst einen aktivierten Zustand überführt; vielmehr wird in der Adsorptionsschicht an der Anodenoberfläche primär die relativ leicht oxydierbare organische Komponente oder das Lösungsmittel selbst oxydiert. Der erste Reaktionsschritt findet im Falle der Olefine unter Entzug der π -Elektronen statt. Es bilden sich im Molekül zwei Elektronenlücken, in die im zweiten Schritt des Prozesses zwei Fluorid-Ionen hineinwandern.

Werden dem Jodbenzol zwei Elektronen am Jodatome entzogen, entsteht ein Arylderivat des positiv dreiwertigen Jods, das mit zwei Fluorid-Ionen das Phenyljodidfluorid, C₆H₅JF₂, bildet.

Beim Elektronenentzug am Trichloräthylen sind im intermediär auftretenden Oxydationsprodukt die C-Cl-Bindungen soweit gelockert, daß es zur Bildung von Cl⁻-Ionen und damit von unlöslichem AgCl kommt. Bei relativ hohen Stromdichten kann auch das Lösungsmittel anodisch oxydiert werden, wobei nach: CH₃CN \rightarrow H⁺ + CH₂CN⁻ der Elektronenentzug am Carbenat-Ion erfolgt. Neben CH₂FCN treten bei stufenweisem Elektronenentzug CH₂CN⁻-Radikale auf, die zum Bernsteinsäure-dinitril²⁾ dimerisieren. (Wenn anodisch gebildete Olefinradikale di- bzw. polymerisieren, ergeben sich Nebenprodukte der Elektrofluorierung.) Auf entstehende Protonen ist die nach der Abscheidung des Silbers einsetzende kathodische Wasserstoff-Entwicklung zurückzuführen.

Analog den Verhältnissen bei der Elektrolyse von AgF unter Zusatz von Jodbenzol verläuft die Elektrolyse einer Lösung von J(pyr)₂F³⁾ in Acetonitril. In der Doppelschicht an der Anodenoberfläche wird das mit Pyridin stabilisierte positive Jod oxydiert, wobei J³⁺-Kationen entstehen. Diese bilden mit F⁻-Ionen das bisher unbekannte, in CH₃CN nur mäßig lösliche J(pyr)₂F₃ (Fp 166–168 °C, Sintern ab 90 °C).

Die Reaktion zwischen festem Silberfluorid und Jod führt zwischen –10 ° und +30 °C nicht direkt zum JF₅⁴⁾, sondern nach



entsteht primär das bisher noch nicht in Substanz gefaßte Jodmonofluorid⁵⁾. Da nach unseren bisherigen Untersuchungen das – noch unreine – feste bzw. flüssige JF einen hohen Dampfdruck besitzt, konnte es mittels eines N₂-Stromes in Kühlfallen überführt und bei –80 °C neben einem Anteil an JF₅ als feste Substanz abgeschieden werden. Das sehr instabile JF zerfällt schon unterhalb –10 °C in Jod und JF₃.

Eingegangen am 19. November 1959 [Z 861]

¹⁾ H. Schmidt u. H. D. Schmidt, J. prakt. Chem. 2, 250 [1955]. – ²⁾ H. Schmidt u. J. Noack, Angew. Chem. 69, 638 [1957]. – ³⁾ H. Schmidt u. H. Meinert, ebenda 71, 126 [1959]. – ⁴⁾ G. Gore, Chem. News 24, 291 [1871]. – ⁵⁾ R. A. Durie, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 207, 388 [1951].

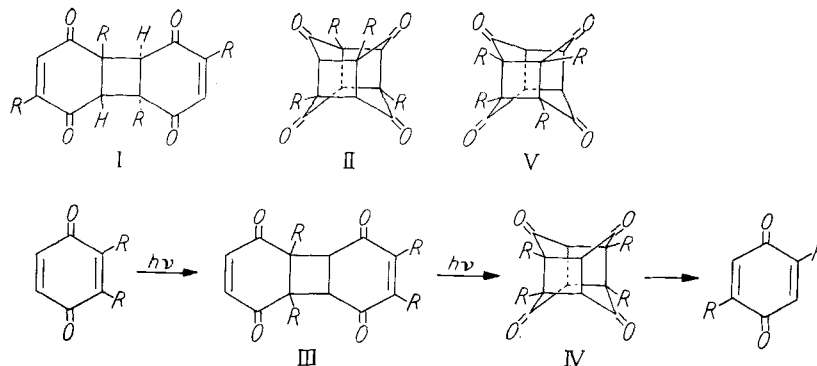
Bildung von 2,5-Dimethyl-p-benzochinon aus 2,3-Dimethyl-p-benzochinon über dimere Photoproducte

Von Prof. Dr. W. FLAIG, Dr. J.-C. SALFELD und Ldo. C. Quimicas A. LLANOS¹⁾

Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode

R. C. Cookson und J. Hudec²⁾ berichteten über ein gelbes und ein farbloses Photodimeres, die sich beim Belichten von 2,5-Dimethyl-p-benzochinon bilden. Den Verbindungen werden die Konstitutionen I und II zugeschrieben. In I wird eine trans-Stellung der monomeren Einheiten angenommen.

Nach L. Fieser und M. Ardao³⁾ polymerisiert 2,3-Dimethyl-p-benzochinon beim Belichten zu einem farblosen Produkt. Wir erhielten bei kurzer Belichtung mit Sonnenlicht in festem Zustand aus 2,3-Dimethyl-p-benzochinon ein schwachgelbes Dimeres (III),



Fp 150 °C, das bei weiterer Belichtung in farbloses IV übergeht. IV läßt sich bei 240–250 °C/14 mm unzersetzt sublimieren, Fp 290 °C (Zers.). Auf Grund der IR-Spektren (III: $\nu_{\text{C=O}}$ 1695 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=C}}$ 1605 cm⁻¹; IV: $\nu_{\text{C=O}}$ 1706 cm⁻¹, keine C=C-Bande) formulieren wir die Dimeren III und IV analog I und II. Da sich III bei Belichtung in IV umlagert, befinden sich die Sechsringe in III im Unterschied zu I in cis-Stellung. Für die Anordnung der Methylgruppen in dem farblosen Dimeren bestehen die Möglichkeiten IV und V. Bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindung wird u. a. 2,5-Dimethyl-p-benzochinon gebildet. Dies läßt sich nur mit Hilfe der Konstitution IV deuten. Der thermische Zerfall zu 2,5-Dimethyl-p-benzochinon tritt nicht entsprechend der Bildung, sondern in der horizontalen Ebene ein. Aus der Konstitution IV für das farblose Dimer ergibt sich die Stellung der Methylgruppen in III.

Eingegangen am 14. Dezember 1959 [Z 862]

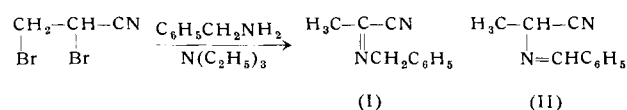
¹⁾ Teilweise aus der Dissertat. von A. Llanos. – ²⁾ R. C. Cookson u. J. Hudec, Proc. chem. Soc. 1959, 11. – ³⁾ L. Fieser u. M. Ardao, J. Amer. chem. Soc. 78, 774 [1956].

α -N-Benzylimino-propionitril; Umlagerung und Hydrolyse zu Alanin und Benzaldehyd

Von Priv.-Doz. Dr. K.-D. GUNDERMANN und Dipl.-Chem. H. J. ROSE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Die Umsetzung von α,β -Dibrom-propionitril mit Benzylamin und Triäthylamin in sied. Benzol ergibt nicht, wie die entspr. von α,β -Dibrom-propionsäure-ester und analogen α,β -Dihalogenestern ein Äthylenimin-carbonsäure-2-Derivat¹⁾, sondern in ca. 50-proz. Ausbeute ein bei 117 °C/0,3 Torr siedendes Produkt, das nach Analyse, Verhalten und IR-Spektrum (starke C=N-Bande bei 1650/cm, sehr schwache Bande im Bereich von 1090/cm – dem für Äthylenimin-Derivate charakteristischen Gebiet²⁾ –, keine NH-Bande bei 3300/cm) α -N-Benzylimino-propionitril ist:



I kann u. a. durch 3 h Erhitzen mit festem Triäthylammoniumbromid auf 100 °C weitgehend in das isomere N-Benzyliden-alanin-nitril (II) umgelagert werden, durch dessen Hydrolyse mit Salzsäure bis zu 51 % d. Th. an kristallinem α -Alanin sowie Benzaldehyd neben geringen Mengen α -Benzylamino-propionsäure entstehen. Der von Th. Wagner-Jauregg und Mitarb.²⁾ erstmalig dargestellte N-Benzyl-äthylenimin-carbonsäure-2-methylester liefert bei gleicher Behandlung wie I nur chromatographisch nachweisbare Mengen Alanin, hauptsächlich die Chlor-benzylamino-propionsäuren.

Wir wollen diesen neuen Weg in die Reihe der α -Imino-nitrile, von denen nur die Anile³⁾ der Acetylanide⁴⁾ beschrieben sind, näher untersuchen.

Eingegangen am 4. Januar 1960 [Z 870]

¹⁾ M. A. Stolberg, J. O' Neill u. Th. Wagner-Jauregg, J. Amer. chem. Soc. 75, 5045 [1953]; H. Moureu, P. Chauvin u. L. Petit, Bull. Soc. chim. France 1955, 1573. – ²⁾ Th. Wagner-Jauregg u. Mitarb., Helv. chim. Acta 40, 1652 [1955]. – ³⁾ V. Bellavita, Gazz. chim. Ital. 65, 755 [1935]. – ⁴⁾ J. Thiesing u. D. Witzel, Angew. Chem. 68, 425 [1956].