

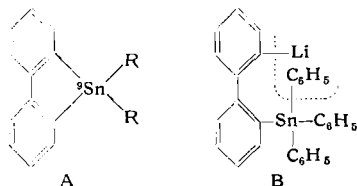
Zum Ringschluß des 2,2'-Dilithiumbiphenyls mit Triarylzinn- und -bleihalogenid

Von Dipl.-Chem. R. GELIUS¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

Bei der Herstellung von 9,9-disubstituierten Dibenzostannolen²⁾ vom Typ A, darunter auch des 9,9-Diphenyl-Derivates (I; Fp 141,5 °C), aus 2,2'-Dilithiumbiphenyl und Diorganozinn-dihalogeniden wurde dessen Umsetzung mit Triphenyl-zinnchlorid (II) in ätherisch-benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur untersucht.

Es ließen sich 45 bis 46 % (ber. auf II) an Tetraphenylzinn (III) isolieren, und 30–37 % einer zinn-organischen Substanz vom Fp 136–137 °C, die sich als mit I identisch erwies.



Auffällig ist die glatte Bildung des III. Es erscheint plausibel, für seine Entstehung das intermediäre Auftreten von Phenyl-lithium verantwortlich zu machen, welches sich aus einem Zwischenprodukt B freiwillig abgespalten und dann mit der Hälfte des II zu III umsetzt. Im zurückbleibenden Molekülrest wäre die Ringstruktur des Dibenzostannols vorgebildet.

Mit Triphenyl-zinnchlorid erhielt man analog 49 % Tetraphenyl-blei und 30 % einer farblosen, kristallinen Organoblei-Verbindung vom Fp 136–137,5 °C, deren IR- und UV-Spektrum (in 95-proz. Äthanol; Maxima bei 215 und 280 μ ; ϵ_{max} 67600 bzw. 11250) mit denen von I große Ähnlichkeit aufweisen. Für das Vorliegen von 9,9-Diphenyl-dibenzoplumbolspricht die HCl-Spaltung der Verbindung, bei der 1000 mg neben Diphenyl-bleidichlorid 195 bzw. 201 mg Biphenyl (65,0 bzw. 67,0 % d.Th.) lieferten. Träfe die „offene“ Strukturformel eines 2,2'-Bis-[triphenylplumbanyl]-biphenyls zu, wären nur 150 mg Biphenyl zu erwarten gewesen.

Untersuchungen an weiteren Triorganohalogeniden von Elementen der 4. Hauptgruppe sind beabsichtigt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. H. Beyer, der diese Arbeit entscheidend förderte und ihre Veröffentlichung genehmigte. Ferner danke ich Dr. Th. Pyl für UV- und IR-Spektren.

Eingegangen am 25. Februar 1960 [Z 897]

¹⁾ Teil der Dissertat. Univ. Greifswald 1960. — ²⁾ Chem. Ber. [1960], im Druck.

Blei-Bestimmung im Wasser aus öffentlichen Versorgungsleitungen

Von Dr. ILSE URSULA NEBEL

Wissenschaftliches Laboratorium der Dynamit Nobel A.G., Troisdorf

Nach den Vorschlägen¹⁾ einer vom europäischen Büro der Weltgesundheitsorganisation eingesetzten Studiengruppe soll der Pb-Gehalt im Trinkwasser auf 100 γ /l in fließendem Wasser und 300 γ /l in stehendem Wasser begrenzt werden. Blei kommt normalerweise aus dem Rohrleitungsmaterial in das Wasser. Da heute auch Rohrleitungen aus Hart-Polyvinylchlorid (PVC) bekannt sind, welches häufig schwerlösliche Bleisalze als Stabilisatoren enthält, kann so Blei in das Trinkwasser gelangen.

Es wurden aus fünf öffentlichen Versorgungsleitungen (Wasserbeschaffungsverband Rheiderland, Keldingen, Krempermarsch, Stadtwerke Emden und Bremen) 15 Proben aus fließendem und stehendem Wasser entnommen und untersucht. Das Pb wurde colorimetrisch mit Diphenylthiocarbazon nach der Einfarbenmethode bestimmt (Vorschrift von R. Strohecker und H. Riffart²⁾ geringfügig variiert³⁾). In den Wasserproben aus Hart-PVC-Rohren (ca. 100–4000 m lang; 6–18 Monate in Gebrauch), die mit schwerlöslichem Bleistearat in gebräuchlichen Mengen stabilisiert sind, konnte in keinem Fall Blei nachgewiesen werden. Die Erfassungsgrenze der Analysen-Methode wurde mit 4 γ Blei/100 ml Wasser

bestimmt. Bei eingegengten Wasserproben (z. B. auf $1/10$ ihres Volumens) liegt die Erfassungsgrenze entspr. niedriger (z. B. 4 γ Blei/l). Eine toxikologische Untersuchung⁴⁾ — chronische Verfütterung von zwei fein vermahlenden Hart-PVC-Pulvern — hat ergeben, daß bei der Ratte keine Schäden im Blut oder an den Organen auftraten. Somit können derartige Hart-PVC-Rohre bedenkenlich für Wasserleitungen verwendet werden.

In einer Probe Leitungswasser, das durch ein 6 m langes Bleirohr geströmt war, wurden ca. 50 γ Blei/l H_2O gefunden (noch unter der Toleranzgrenze).

Es sei dem Leiter des Wissenschaftlichen Laboratoriums der Dynamit Nobel A.G., Troisdorf, Dr. H. Elsner den Wasserbeschaffungsverbänden und Stadtwerken, dem Technischen Dienst der Dynarohr-Werke GmbH, für die Beschaffung der Wasserproben und Frä. U. Flick für die Mithilfe gedankt.

Eingegangen am 26. Februar 1960 [Z 907]

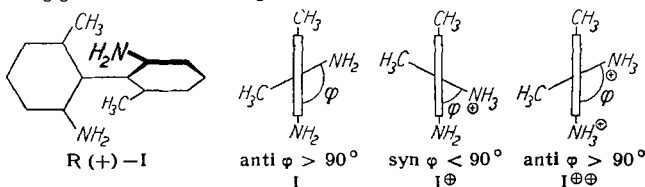
¹⁾ H. Kruse: Einheitliche Anforderungen an die Trinkwasserbeschaffenheit und Untersuchungsverfahren in Europa. G. Fischer, Stuttgart, 1959. — ²⁾ Z. Unters. Lebensmittel 75, 43 [1938]. — ³⁾ H. Fischer u. G. Leopoldi, Angew. Chem. 47, 90 [1934]. — G. Iwantschew: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, Vlg. Chemie, 1958; O. Högl u. H. Sulzer, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 42/43, 286 [1951/1952]. — ⁴⁾ O. R. Klimmer u. I. U. Nebel, Arzneimittelforsch. 10, 44 [1960].

Konstellation und optische Drehung beim 2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl

Von Dr. H. MUSSO und cand. chem. G. SANDROCK

Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

R(+)-2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl (I)^{1,2,3)} wird bei der Anlagerung eines Protons z. B. in Eisessig, Salzsäure oder Schwefelsäure linksdrehend^{2,4)}. Wie die Titrationskurve⁵⁾ zeigt, wird in nichtwässrigen Medien (z. B. Eisessig) mit Perchlorsäure auch die zweite, sehr schwach basische Amino-Gruppe in I ionisiert. Dabei nimmt der negative Drehwert $[\alpha]_D$ mit steigendem Titrationsgrad $n = 1$ bis 2 stark ab. Setzt man 50 bis 60 % halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, $CHCl_3$, CCl_4 , Trichloräthylen, Tetrachloräthan oder $CHBr_3$ zu, so schlägt $[\alpha]_D$ wieder nach positiven Werten um (Tabelle 1); die Titrationskurve zeigt deutlich zwei Sprünge. Lösungsmittel wie Chlor- oder Brombenzol, Dioxan, Anisol, Nitromethan oder Propionsäure haben nur wenig Einfluß auf den Verlauf der $[\alpha]_D$ -Werte in Eisessig in Abhängigkeit vom Titrationsgrad.



Im positiv drehenden Dikation $I^{\oplus\oplus}$ liegt durch die Abstoßung der gleichsinnig positiv geladenen NH_3^{\oplus} -Gruppen die anti-Konstellation ($\phi > 90^\circ$) vor. Nach der Theorie von D. D. Fitts, M. Siegel und K. Mislow⁶⁾ über die Abhängigkeit der spezif. Drehung $[\alpha]_D$ vom Konstellationswinkel ϕ bei bestimmten symmetrisch substituierten Biphenyl-Derivaten ist ein Umklappen der Konstellation mit einer Änderung des Drehsinnes verbunden. Durch die zweimalige Umkehr des Vorzeichens von $[\alpha]_D$ bei der Anlagerung des ersten und zweiten Protons an I ist offenbar ein doppelter Konstellationswechsel $\text{anti} \rightarrow \text{syn} \rightarrow \text{anti}$ nachgewiesen und die Mislow'sche Theorie experimentell bestätigt.

n			0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
in Eisessig			− 60,1°	− 74,4°	− 80,0°	− 50,7°	− 23,4°	− 23,4°
in Tetrachloräthan								
mit Vol-% Eisessig	+ 49,0°	+ 6,6°	− 12,3°	− 50,8°	− 70,6°	− 31,0°	+ 26,3°	+ 26,3°
	0	20	40	40	40	40	40	40

Tabelle 1. $[\alpha]_D$ von R(+)-2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl ($C = 0,05$ m) in Abhängigkeit vom Titrationsgrad n mit 0,1 n $HClO_4$ in Eisessig

Die starke Lösungsmittelabhängigkeit von $[\alpha]_D$ bei $I^{\oplus\oplus}$ deutet an, daß die syn-Konstellation in I^{\oplus} nicht nur durch eine Wasserstoff-Brücke zwischen den NH_2 - und NH_3^{\oplus} -Gruppen, sondern hauptsächlich durch die Wasserstoff-Brücken mit dem Eisessig stabilisiert wird. Einige Lösungsmittel, welche zu I^{\oplus} und $I^{\oplus\oplus}$

keine H-Brücken ausbilden können, zerstören den Lösungsmittelkomplex bei 1° so stark, daß die Mehrzahl der Molekeln wieder eine anti-Konstellation einnehmen kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Eingegangen am 15. März 1960 [Z 901]

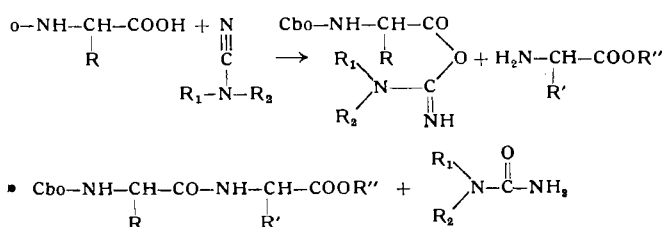
¹⁾ Absolute Konfigurationsbezeichnung nach R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, *Experientia* 12, 81 [1956]. — ²⁾ Absolute Konfiguration nach F. A. McGinn, A. K. Lazarus, J. E. Ricci u. K. Mislow, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 476 [1958]. — ³⁾ Vgl. auch W. Kuhn, *Z. Elektrochem.* 62, 28 [1958]. — ⁴⁾ R. Kuhn u. P. Goldfinger, *Liebigs Ann. Chem.* 470, 183 [1929]. — ⁵⁾ Aufgenommen nach der Methode von H. Brockmann u. E. Meyer, *Chem. Ber.* 86, 1514 [1953]. — ⁶⁾ *J. Amer. chem. Soc.* 80, 480 [1958].

Neue Möglichkeiten zur Knüpfung der Peptidbindung

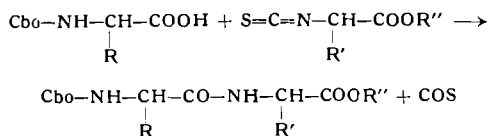
Von Doz. Dr. G. LOSSE und H. WEDDIGE

Institut für Organische Chemie der Universität Halle

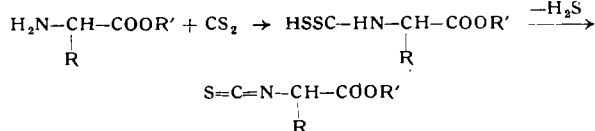
Der Grundkörper der Cyanamide, welche aus Bromcyan und sek. Aminen gewonnen werden, reagiert mit dem Carbodiimid tautomer. Es zeigte sich, daß Cyanamid und seine Substitutionsprodukte wie Diäthyl-, Diphenyl- und Dibenzyl-cyanamid beim Erhitzen mit Cbo-Aminosäuren und Aminosäureestern in Tetrahydrofuran in ca. 60 % Ausbeute die Cbo-Dipeptidester liefern.



Eine weitere Möglichkeit zur Synthese der Peptidbindung wurde in der Verwendung der α -Isothiocyanat-Fettsäureester gefunden. Sie reagieren mit Cbo-Aminosäuren bei 150 °C analog den Isocyanaten¹⁾

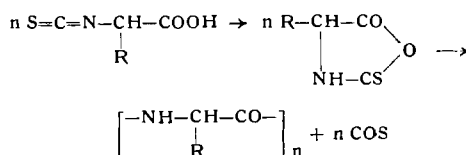


und werden leicht durch Umsatz von Aminosäureestern mit CS_2 über die Dithiocarbamino-Verbindungen und anschließenden H_2S -Entzug mit Quecksilber(II)-chlorid gewonnen.



α -Isothiocyano-essigsäureäthylester: $\text{Kp}_5 = 68^\circ\text{C}$; α -Isothiocyano-propionsäureäthylester: $\text{Kp}_4 = 66^\circ\text{C}$; α -Isothiocyano-isovaleriansäureäthylester: $\text{Kp}_{4-5} = 83-84^\circ\text{C}$; α -Isothiocyano-phenylpropionsäureäthylester: $\text{Kp}_4 = 138,5^\circ\text{C}$.

Aus den Senfölen wurden die Cbo-Peptidester in Ausbeuten von über 80 % gewonnen. Entsprechend den Aminosäureestern liefern auch die freien Aminosäuren mit CS_2 und nachträglichem H_2S -Entzug die α -Isothiocyano-Verbindungen. Diese sind besonders geeignet zur Polymerisation der Aminosäuren.



Intermediär entsteht wahrscheinlich unter Ringschluß des Senföls ein den Leuchschen Körpern entspr. schwefelhaltiges Anhydrid.

Eingegangen am 18. März 1960 [Z 899]

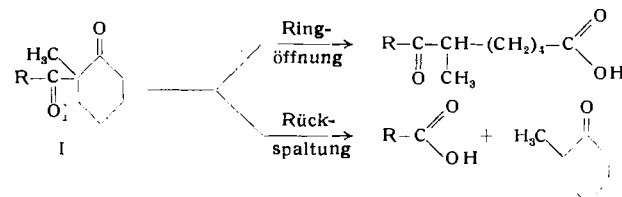
¹⁾ St. Goldschmidt u. M. Wick, *Liebigs Ann. Chem.* 575, 217 [1952].

Beeinflussung der Säurespaltung von 2-Acyl-2-methyl-cyclohexanonen

Von Prof. Dr. S. HÜNIG und Dipl.-Chem. M. SALZWEDEL¹⁾

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Nach Ch. R. Hauser und Mitarbeitern²⁾ wird das Verhältnis von Ringöffnung zu Rückspaltung bei der Reaktion von 2-Acyl-cyclohexanonen mit verd., siedender Natronlauge nicht nur von der Ringgröße des Cyclohexanons³⁾, sondern auch von 2-ständigen Methylgruppen stark beeinflusst. So gelten für 2-Acetyl-2-methyl-cyclohexanon (I, $\text{R}=\text{CH}_3$) die Werte Nr. 1 der Tabelle 1. Wir haben



gefunden, daß sowohl die verwendete Base wie die Länge des 2-Acyl-Restes das Verhältnis der beiden Spaltungsrichtungen empfindlich beeinflussen.

Nr.	Acyl	Base*)	Ringöffn./Rückspalt.
1	CH_3CO	$\text{NaOH}^{**})$	25 : 75
2	CH_3CO	NaOCH_3	49 : 51
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	LiOCH_3	86 : 14
4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	NaOCH_3	76 : 24
5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	KOCH_3	66 : 34
6	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	$\text{KOCH}(\text{CH}_3)_2$	97 : 3

*) Jeweils in dem zugehörigen Alkohol als Solvens.

**) In Wasser nach²⁾.

Tabelle 1. Säurespaltung von 2-Acyl-2-methyl-cyclohexanonen mit Basen

Der Anteil der Ringöffnung steigt mit CH_3ONa als Base erheblich an (Nr. 2) und erhöht sich im gleichen Medium bei der 2-Butyryl-Verbindung (Nr. 4; $\text{I R}=\text{C}_3\text{H}_7$). Hier zeigt sich ein ausgeprägter Einfluß des Kations (Nr. 3, 4, 5), der jedoch von der Natur des Alkoholat-Ions bei weitem überspielt wird (Nr. 5 und 6). Ähnliche Verhältnisse finden sich bei 2-Acyl-2-methyl-cyclopentanonen sowie bei 2-Acyl-cyclohexanonen.

Diese theoretisch interessanten Effekte sowie ihre präparative Auswertung zur Synthese langkettiger, methyl-verzweigter Fettsäuren sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

Eingegangen am 1. April 1960 [Z 902]

¹⁾ Aus der einzureichenden Dissertation M. Salzwezel, *Univers. Marburg* 1960. — ²⁾ Ph. J. Hamrick jr., Ch. F. Hauser u. Ch. R. Hauser, *J. organ. Chemistry* 24, 583 [1959]. — ³⁾ Vgl. Dissertation W. Lendle, *Marburg-L.* 1959.

Salze von Hexakis-p-toluylnitril-rhenium(I)

Von Prof. Dr. L. MALATESTA, Dr. M. FRENÍ, Dr. V. VALENTI und Dr. E. BOSSI

Istituto di Chimica Generale, Università di Milano

Es ist uns gelungen, Koordinationsverbindungen des einwertigen Rheniums zu erhalten, die sich von dem Kation $\text{Re}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_6^+$ ableiten und welche gänzlich den Hexaisonnitril-mangan(I)-Verbindungen entsprechen. Diese kristallisierten luftbeständigen Salze werden als Perjodide aus ReJ_3 und einem Überschuß von Isonitril gewonnen. Außer dem Perjodid wurden das Jodid, das Perchlorat und das Tetraphenylborid dargestellt.

$\text{Re}(\text{RNC})_6\text{J}_3$	$\text{Fp} = 170^\circ\text{C}$
$\text{Re}(\text{RNC})_6\text{J}$	$\text{Fp} = 232^\circ\text{C}$
$\text{Re}(\text{RNC})_6\text{ClO}_4$	$\text{Fp} = 241^\circ\text{C}$
$\text{Re}(\text{RNC})_6\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$

Die molekulare Leitfähigkeit der Salze von Hexakis-p-toluylnitril-rhenium beträgt in einer 10^{-3} molaren Nitrobenzol-Lösung $27 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ bei 30°C ; der Diamagnetismus ist in Übereinstimmung mit dem Aufbau von Salzen eines hexakoordinierten Kations mit niedrigem Spin.

Die Untersuchungen wurden durch das „Air Force Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command, United States Air Force“ — Europäisches Amt — unterstützt.

Eingegangen am 23. März 1960 [Z 900]