

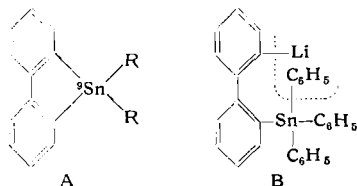
Zum Ringschluß des 2,2'-Dilithiumbiphenyls mit Triarylzinn- und -bleihalogenid

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 mμ; 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, Kehdingen, 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 H₂O 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 Dynarohrwerke GmbH, für die Beschaffung der Wasserproben und Frä. U. Flick für die Mithilfe gedankt.

Eingegangen am 26. Februar 1960 [Z 907]

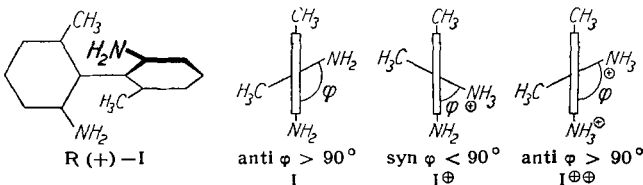
¹⁾ H. Kruse: Einheitliche Anforderungen an die Trinkwasserbeschaffenheit und Untersuchungsverfahren in Europa. G. Fischer, Stuttgart, 1959. — ²⁾ Z. Unters. Lebensmittel 75, 43 [1938]. — ³⁾ H. Fischer u. G. Leopoldi, Angew. Chem. 47, 90 [1934]. — G. Iwantschew: Das Dithizon und seine Anwendung in der 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, CHCl₃, CCl₄, Trichloräthylen, Tetrachloräthan oder CHBr₃ 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^{⊕⊕} liegt durch die Abstoßung der gleichsinnig positiv geladenen NH₃[⊕]-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 anti \rightarrow syn \rightarrow 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° 0	+ 6,6° 20	− 12,3° 40	− 50,8° 40	− 70,6° 40	− 31,0° 40	+ 26,3° 40	+ 26,3° 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 HClO₄ in Eisessig

Die starke Lösungsmittelabhängigkeit von $[\alpha]_D$ bei I^{⊕⊕} deutet an, daß die syn-Konstellation in I[⊕] nicht nur durch eine Wasserstoff-Brücke zwischen den NH₂- und NH₃[⊕]-Gruppen, sondern hauptsächlich durch die Wasserstoff-Brücken mit dem Eisessig stabilisiert wird. Einige Lösungsmittel, welche zu I[⊕] und I^{⊕⊕}