

nismus der biochemischen Mercaptursäure-Bildung, nämlich für die primäre Verknüpfung des Cyst(e)inschwefels mit dem aromatischen Kern.

Nach orientierenden Beobachtungen scheinen aromatische Disulfide mit z. B. Anisol oder Mesitylen nicht die entspr. Thioäther zu bilden. Aus p,p'-Ditolyl-disulfid entsteht mit Aluminiumchlorid in Nitromethan als Lösungsmittel (welches dabei vielleicht dehydrierend wirkt) vielmehr 2,6-Dimethyl-thianthren ohne Beteiligung der genannten aromatischen Verbindungen.

N,N-Diacetyl-cystein-diäthylester und Toluol bzw. Brombenzol; a) 1,9 g des Cystinesters in 10 cm³ Nitromethan suspendiert, 10 cm³ Toluol und 2,7 g Aluminiumchlorid zugegeben und unter öfterem Umschütteln 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf 1/2 h auf 50 °C erwärmt und nach dem Zersetzen mit Eis alles Flüssige im Vak. abgedampft und der Rückstand mit 20 cm³ konz. Salzsäure 5 h bei 100 °C hydrolysiert, wiederum zur Trockene gebracht, in 10 cm³ Wasser aufgenommen und davon Proben (verschiedener Konzentrationen) aufsteigend in Phenol-Wasser, zusammen mit Proben eines Hydrolysats eines authentischen Präparats von racem. p-Tolyl-mercaptursäure ($R_F = 0,81$) chromatographiert; b) 3,8 g des Cystinesters in 50 cm³ Brombenzol suspendiert, 5,5 g AlCl₃ eingesetzt und das Gemisch unter gelegentlichem Umschütteln 70 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschließend 1/2 h auf 60 °C erwärmt und wie bei a) weiterbehandelt. Statt eines Hydrolysats von p-Tolyl-mercaptursäure lief zum Vergleich ein solches von racem. p-Bromphenyl-mercaptursäure ($R_F = 0,75$) mit. In beiden Fällen erschienen beim Entwickeln mit Ninhydrin neben den Cystein- und Cystin-Flecken kräftige Flecke der entspr. S-Arylcysteine.

Eingegangen am 30. März 1960 [Z 903]

Photometrische Manganbestimmung

Von Dr. H. HARTKAMP

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

Mangan(II)-Ionen reagieren mit Pyridin-2,6-dialdoxim und mit Pyridin-2,6-diacetoxim im basischen Medium ($pH = 9,5-11,5$) zu intensiv grünen, in dicker Schicht bzw. bei höheren Mangan-Konzentrationen rot erscheinenden, löslichen Chelatverbindungen, deren Lichtabsorption (Pyridin-2,6-diacetoximchelat: $\lambda_{max} = 598 \mu\text{m}$; $\epsilon_{598} = 4150 [\text{l-Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) zur photometrischen Bestimmung kleiner Mangan-Gehalte (0,1–10 µg Mn/ml) ausgenutzt werden kann. Die Extinktionen folgen im angegebenen Konzentrationsbereich dem Beerschen Gesetz. Sie erreichen schon bei geringem Reagens-Überschuss nach kurzem Erwärmen der Meßlösungen sehr rasch ihre endgültige Höhe und bleiben dann mehrere Stunden lang unverändert. Sie sind sehr gut reproduzierbar. Reduktionsmittel (Ascorbinsäure, Hydroxylammoniumchlorid, Hydraziniumsulfat) zerstören das Chelat, welches vermutlich dreiwertiges Mangan enthält. Weinsäure und Triäthanolamin beeinflussen die Meßwerte nicht. Die Elemente der ersten bis vierten Gruppe des Periodensystems stören die Reaktion nicht; Kobalt und Nickel bilden mit dem Reagens gelbe Verbindungen, Eisen bildet ein intensiv rotes Eisen(II)-Chelat. Pyridin-2,6-diacetoxim ist aus 2,6-Diacetylpyridin*) und Hydroxylammoniumchlorid leicht und mit guter Ausbeute zugänglich.

Eingegangen am 25. April 1960 [Z 912]

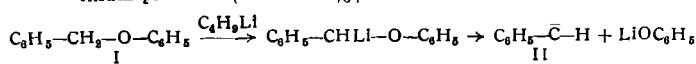
*) Hersteller: Chemische Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen/Rh.

α-Eliminierung bei der basischen Ätherspaltung

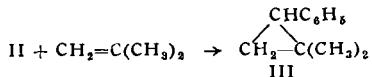
Von Dr. U. SCHÖLLKOPF und cand. chem. M. EISERT

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Spaltung von Äthern mit metallorganischen Agentien vollzieht sich wohl allgemein als β-Eliminierung¹⁾ oder als α',β-Eliminierung^{1,2)}. Daß in besonderen Fällen auch eine α-Eliminierung möglich ist, fanden wir beim Phenyl-benzyl-äther (I). Läßt man diesen mit Butyl-lithium in Diäthyl-äther reagieren, so wird er metalliert und zerfällt zu Phenyl-methylen (II) und Lithium-phenolat (Ausb.: 81 %):

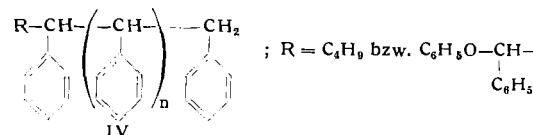


Bei der Umsetzung in Gegenwart von Isobuten erhielten wir in geringerer Ausbeute 1-Phenyl-2,2-dimethyl-cyclopropan (III):

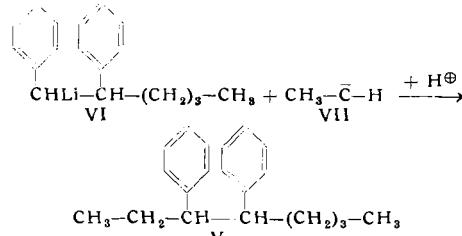


das sich mit einem nach G. Wittig und K. Schwarzenbach³⁾ bereiteten Vergleichspräparat im Gaschromatogramm und IR-Spektrum (intensive Bande bei 1027 cm⁻¹) als identisch erwies. Daneben isolierten wir 1,2-Diphenyl-hexan, 1-Phenyl-pentan, Stilben sowie als Hauptprodukt eine polymere Substanz, der wir die Formel IV zu-

schreiben möchten. Ferner fanden wir 3,4-Diphenyl-octan (V) ($F_p = 58-59^\circ\text{C}$), das durch Reaktion von 1,2-Diphenyl-1-lithium-



hexan (VI) mit einem aus der Spaltung des Diäthyl-äthers stammenden Methyl-methylen (VII) entstanden sein dürfte:



Aus II und Triphenyl-phosphin bildete sich Triphenyl-phosphinbenzylen (Ausb. < 1%), welches nach der sauren Hydrolyse als Triphenyl-benzyl-phosphonium-Kation nachgewiesen werden konnte.

Eingegangen am 25. April 1960 [Z 913]

- 1) R. Letsinger u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 78, 6079 [1956]. —
2) G. Wittig, Experientia 14, 389 [1958]. — 3) Angew. Chem. 71, 652 [1959].

Zur Gewinnung von AgBF₄

Von Prof. Dr. K. HEYNES und Dr. H. PAULSEN

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

In einer Suspension von Silberfluorid in Benzol wird Bortrifluorid eingeleitet, bis nahezu alle Substanz gelöst ist. Ungelöste Silberfluoridreste werden abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingengegt, wobei sich Kristalle der Zusammensetzung ($\text{C}_6\text{H}_6\text{AgBF}_4$) abscheiden.

Die Kristalle des Dibenzolkomplexes von Silbertetrafluorid sind an der Luft zerfließlich, aber über Benzoldampf im Dunkeln haltbar. Bei 1 mm und 50 °C läßt sich das Benzol quantitativ abziehen und es verbleibt farbloses, reines AgBF₄.

Eingegangen am 8. April 1960 [Z 910]

Darstellung des Dichlorcarbens CCl_2 aus CCl_4 und Kohlenstoff

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. H. SCHRÖTER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T.H. Aachen

Wir haben – ausgehend von Arbeiten über den Bildungsmechanismus des von uns dargestellten Siliciumdibromids [SiBr_2]_x aus SiBr₄ und Silicium bei 1200 °C im Hochvakuum¹⁾ – die analogen Reaktion mit CCl_4 und Kohlenstoff durchgeführt. In der gleichen Versuchsanordnung, wie für [SiBr_2]_x beschrieben¹⁾, wurde jeweils über ea. 3 g Aktivkohle, die bei 1300 °C im Hochvakuum entgast worden waren, bei 1300 °C im Hochvakuum während ca. 10 h Tetrachlorkohlenstoff-Dampf geleitet; die Reaktionsprodukte wurden in mehreren Fallen ausgefroren.

In dem – wassergekühlten – Teil der Apparatur, der sich an die heiße Zone anschloß, schlug sich eine rote, sich später dunkler färbende Substanz nieder. Mit ihrer Identifizierung sind wir beschäftigt; ebenso wurden die in der ersten, mit Trockeneis/Trichloräthylen auf -78 °C gekühlten Falle enthaltenen – bei Raumtemperatur flüssigen – Substanzen nicht eindeutig identifiziert, da das Interesse ausschließlich dem Inhalt der zweiten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle galt.

Hierin waren bei jedem Versuch ca. 30 ml einer festen gelben Substanz enthalten, $F_p = 114^\circ\text{C}$ und $K_p = 20^\circ\text{C}$.

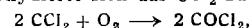
Nach der Gleichung: $\text{C} + \text{CCl}_4 \rightarrow 2 \text{CCl}_2$ lag es nahe, daß die erhaltene Substanz das lange gesuchte Dichlorekarben CCl_2 war.

Analysen gaben folgende Verhältniszahlen:

$$\text{C:Cl} = 1:1,92, 1:1,88$$

Das Molekulargewicht konnte bei Drucken von 108 mm bzw. 88 mm zu 84,62, bzw. 84,70 gefunden werden. Der theoretische Wert für CCl_2 beträgt 82,92.

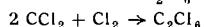
Bei Luftzutritt oxydierte sich das CCl_2 zu Phosgen



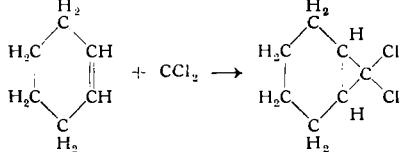
das am Geruch, sowie durch Umwandlung in Harnstoff und Nachweis mit der Biuret-Reaktion identifiziert wurde.

- 1) M. Schmeißer u. M. Schwarzm., Z. Naturforsch. 11b, 278 [1956].

Mit Chlor entstand nicht CCl_4 , sondern — analog zur Reaktion des $[\text{SiBr}_2]_x$ — das Hexachloräthan C_2Cl_6 :

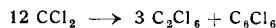


Bei der Reaktion mit Cyclohexen wurde Dichlor-norcaran erhalten.



CCl_2 konnte auch bei Normaldruck destilliert werden; hierbei begann die Substanz sich nach einiger Zeit unter Bildung weißer Kristalle selbst zu erwärmen.

Die Produkte dieser Reaktion waren C_2Cl_6 und C_6Cl_6 . Es hatte also eine „Disproportionierungsreaktion“ stattgefunden, wie sie analog bei $[\text{SiBr}_2]_x$ auch beobachtet worden war:



Eingegangen am 6. April 1960 [Z 916]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Versammlungsberichte

10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie

Aus Anlaß des zehnjährigen Bestehens des Fonds der Chemischen Industrie¹⁾ fand am 8. April 1960 in München eine wissenschaftliche Tagung statt, auf der vom Fonds geförderte Hochschullehrer über ihre Arbeiten sprachen.

Aus den Vorträgen:

E. O. FISCHER, München: Metallorganische π -Komplexe mit Aromaten und Olefinen.

Das aus dem System $\text{TaCl}_5/\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ isolierte rotviolette, in organischen Medien lösliche $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ weist ein ungepaartes Elektron auf, aus $\text{MoCl}_5/\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dargestelltes gleichfarbiges $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ist diamagnetisch. In beiden Verbindungen liegen sowohl σ - als auch π -gebundene Ringe vor.

Die aus Ansätzen von MoCl_5 bzw. WCl_6 mit sehr starken Überschüssen an NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran durch Sublimation erhaltenen Di-hydride $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$, die entsprechend ihrem basischen Charakter durch Lösen in wässriger HCl unter Bildung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_3]^{+}$ - und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3]^{+}$ -Kationen und Wiederauffällen mit NaOH gereinigt werden können, bewiesen Dipolmomente von 1,76 bzw. 1,96 Debye sowie bei IR-Untersuchungen einen unsymmetrischen Molekelnbau mit Schrägstellung der π -gebundenen Ringe.

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 wurde blauviolettes, dipolloses, benzollösliches, antiferromagnetisches, tetrameres Cyclopentadienyl-chrom-oxyd $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO})_4$ dargestellt. IR-Untersuchungen sprechen für das Vorliegen eines Achtringes mit alternierenden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$ - und O-Gliedern.

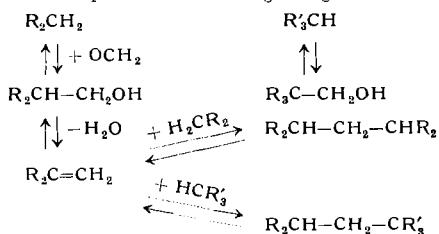
Weitere Anwendungen der AlCl_3 -Methode, wie sie zuerst bei der Synthese des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ Verwendung fand, führten im System $\text{WCl}_6/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ durch alkalisch-hydrolytische Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen zu gelbgrünen, diamagnetischen Dibenzol-wolfram(0) $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Die bei 60°C im Hochvakuum teilweise noch sublimierbare, teilweise bereits in Metall und Benzol zerfallende dipolare Molekel weist Doppelkegelstruktur auf und läßt sich mit J_2 zu gelbem paramagnetischem, wasserlöslichem $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ umsetzen.

Dipolmessungen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ in Benzol und Cyclohexan sprechen für einen positivierten Fünfring in beiden Komplexen.

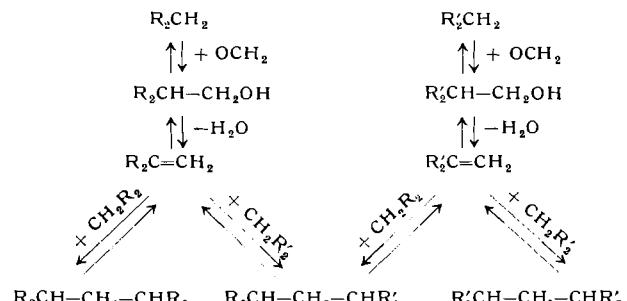
Eine aromatische Substitution gelang nunmehr auch an $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, das sich mit CH_3COCl bzw. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und AlCl_3 nach Friedel-Crafts zu rotem, sublimierbarem Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl umsetzen ließ.

H. HELLMANN, Tübingen: Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen.

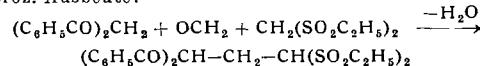
Die Verknüpfung zweier verschiedener CH-acider Verbindungen über eine Methylengruppe zu einem unsymmetrischen Produkt durch Kondensation mit Formaldehyd ist entgegen bisherigen Erfahrungen durchaus mit guten Ausbeuten in einem Arbeitsgang zu erreichen, wenn die optimalen konstitutionellen Voraussetzungen bei den Reaktionspartnern und die günstigsten Reaktionsbedin-



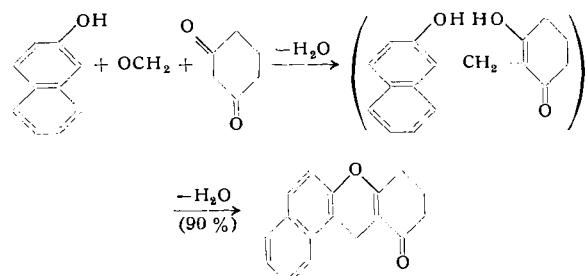
gungen für die aufeinander folgenden Prozesse (1. Aldolreaktion, 2. H_2O -Eliminierung, 3. Michael-Addition) beachtet werden. Unter basischer Katalyse sind in siedendem Toluol mit OCH_2 nicht nur zwei CH-acide Partner kondensierbar, von denen der eine 2 reaktive Wasserstoffatome und der andere nur 1 besitzt²⁾, sondern auch solche, die beide 2 reaktionsfähige Wasserstoffatome tragen, sofern die jeweiligen CH-Aciditäten, Carbanionen-Nucleophilien und Mesomeriemöglichkeiten (letztere bei den ungesättigten Zwischenprodukten) Berücksichtigung finden:



Beispielsweise liefern Dibenzoylmethan und Bis-(äthylsulfonyl)-methan mit Formaldehyd in siedendem Toluol in Gegenwart von Triäthylamin das unsymmetrische Produkt bereits nach 20 min in 88-proz. Ausbeute:



Auch in saurem Medium sind ergiebige, unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen möglich. Offenbar ist die intermediäre Bildung eines mesomeriestabilisierten Carbeniumions aus dem Aldol-Addukt des einen Partners, das den anderen Partner elektrophil substituieren kann, Voraussetzung für das Gelingen. β -Naphthol läßt sich mit Formaldehyd und Dihydroresorcin innerhalb 30 min zum unsymmetrischen Produkt mit 90-proz. Ausbeute kondensieren:



In gleicher Weise werden Antipyrin, 4-Hydroxyeumarin, β -Naphthol, Dihydroresorcin und 5-mono- bzw. di-substituierte Dihydroresorcin in beliebiger Kombination durch Kondensation mit Formaldehyd über eine Methylengruppe miteinander verbunden.

Das Verfahren der unsymmetrischen Dreikohlenstoff-Kondensation im Eintopfverfahren bietet große präparative Vorteile: einerseits ist es ergiebiger und zeitsparender als das bisher übliche Zweistufen-Verfahren (1. Chlor-, Sulfo-, Mercapto-, Amino- bzw. Amidomethylierung des ersten CH-aciden Partners, 2. Konden-

¹⁾ Vgl. Nachr. Chem. Technik 8, 132 [1960].

²⁾ H. Hellmann u. D. Dieterich, Angew. Chem. 71, 627 [1959].