

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 cm<sup>3</sup> Nitromethan suspendiert, 10 cm<sup>3</sup> 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 Flüchtige im Vak. abgedampft und der Rückstand mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 5 h bei 100 °C hydrolysiert, wiederum zur Trockene gebracht, in 10 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Brombenzol suspendiert, 5,5 g AlCl<sub>3</sub> 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.

Ein 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:  $\lambda_{max} = 598$  m $\mu$ ;  $\epsilon_{598} = 4150$  [ $1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]) zur photometrischen Bestimmung kleiner Mangan-Gehalte (0,1–10  $\mu\text{g Mn/ml}$ ) 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, Hydrazinsulfat) 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.

Ein eingegangen am 25. April 1960 [Z 912]

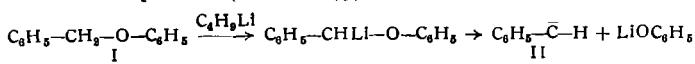
\*) Hersteller: Chemische Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen/Rh.

### $\alpha$ -Eliminierung bei der basischen Ätherspaltung

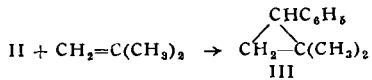
Von Dr. U. SCHÖLLKOPF und cand. chem. M. EISERT

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Spaltung von Äthern mit metallorganischen Agentien vollzieht sich wohl allgemein als  $\beta$ -Eliminierung<sup>1)</sup> oder als  $\alpha$ - $\beta$ -Eliminierung<sup>1,2)</sup>. Daß in besonderen Fällen auch eine  $\alpha$ -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 %):

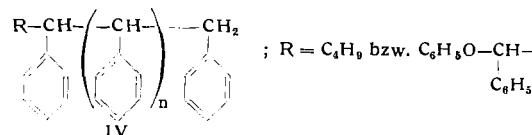


Bei der Umsetzung in Gegenwart von Isobuten erhielten wir in geringerer Ausbeute 1-Phenyl-2,2-dimethyl-cyclopropan (III):

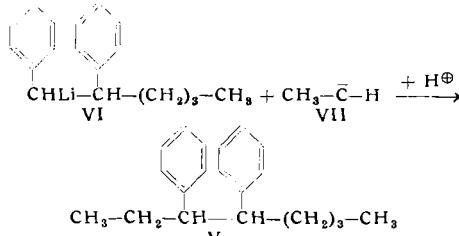


das sich mit einem nach G. Wittig und K. Schwarzenbach<sup>3)</sup> bereiteten Vergleichspräparat im Gaschromatogramm und IR-Spektrum (intensive Bande bei 1027 cm<sup>-1</sup>) als identisch erwies. Daneben isolierten wir 1,2-Diphenyl-hexan, 1-Phenyl-pentan, Stilben sowie als Hauptprodukt eine polymere Substanz, der wir die Formel IV zu-

schreiben möchten. Ferner fanden wir 3,4-Diphenyl-octan (V) ( $F_p = 58-59$  °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 $\text{AgBF}_4$

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

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

In eine Suspension von Silberfluorid in Benzol wird Bortrifluorid eingeleitet, bis nahezu alle Substanz gelöst ist. Ungelöste Silberfluoridreste werden abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingegengt, 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  $\text{AgBF}_4$ .

Eingegangen am 8. April 1960 [Z 910]

### Darstellung des Dichlorcarbens $\text{CCl}_2$ aus $\text{CCl}_4$ 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  $[\text{SiBr}_2]_x$  aus  $\text{SiBr}_4$  und Silicium bei 1200 °C im Hochvakuum<sup>1)</sup> – die analogen Reaktion mit  $\text{CCl}_4$  und Kohlenstoff durchgeführt. In der gleichen Versuchsanordnung, wie für  $[\text{SiBr}_2]_x$  beschrieben<sup>1)</sup>, 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 Fällen 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,  $F_p = 114$  °C und  $K_p = 20$  °C.

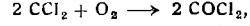
Nach der Gleichung:  $\text{C} + \text{CCl}_4 \rightarrow 2 \text{CCl}_2$  lag es nahe, daß die erhaltene Substanz das lange gesuchte Dichlorcarben  $\text{CCl}_2$  war.

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  $\text{CCl}_2$  beträgt 82,92.

Bei Luftzutritt oxydierte sich das  $\text{CCl}_2$  zu Phosgen



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

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