

oxy-phenyl]-3-butensäure-lacton, 4-Hydroxy-2.2-diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-3-butensäure-lacton, 2-Oxo-3.3-diphenyl-2.3-dihydro-[indeno-1'.2'; 5.4-furan], p-Phenylen-bis-[4-hydroxy-2.2-diphenyl-3-butensäure-lacton].

K. B. Wiberg und Th. Hutton⁴⁾ isolierten bei der Photolyse von Diazoketonen in zwei Fällen β,γ -Butenolide; die aus der Wolff-Umlagerung hervorgehenden Ketene vereinigten sich dabei mit den Diazoketonen im Sinne obiger Gleichung.

Eingegangen am 14. Dezember 1960. [Z 53]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

^{*)} Teil der Diplomarbeit H. Mengler, Frankfurt a.M. 1961. — ¹⁾ W. Ried u. R. Dietrich, Naturwissenschaften 47, 445 [1960]. — ²⁾ F. R. Japp u. F. Klingemann, J. chem. Soc. [London] 57, 677 [1890]. — ³⁾ R. Fittig u. M. Ginsberg, Liebigs Ann. Chem. 299, 17 [1898]. — ⁴⁾ K. B. Wiberg u. Th. Hutton, J. Amer. chem. Soc. 76, 5367 [1954].

Fraktionierung von Fichtenholz-Hemicellulosen

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME
und Dipl.-Chem. K. KRINGSTAD

Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle
der T. H. Darmstadt

Polysaccharide wurden als Modellschubstanzen in alkalischer Lösung auf Fällbarkeit durch die alkalische Lösung eines Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexes^{1,2)} geprüft. Im Rahmen der Alkalilöslichkeit, jedoch unabhängig vom DP-Wert, ließen sich Polysaccharide, die vornehmlich aus D-Mannose oder D-Xylose (Ausnahme Fichtenxylen) aufgebaut sind, leicht fällen, während D-glucose-reiche (sowie wahrscheinlich D-galaktose-reiche) Polysaccharide überraschenderweise schwer oder überhaupt nicht fällbar waren.

Um die Anwendbarkeit dieser selektiven Fällungseigenschaften des Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexes zu prüfen, wurde eine alkalische Lösung von Fichtenholz-Hemicellulosen fraktioniert gefällt. Die Ergebnisse zeigten, daß in den Hemicellulosen im Gegensatz zu früheren Behauptungen kein homopolymeres Mannan vorhanden ist. Es gelang dagegen, ein komplexes einheitliches Polysaccharid, das Mannose und Glucose im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 enthält und daneben noch etwa 5% Galaktose, zu isolieren; in ihm liegt mithin die Zusammensetzung Mannose:Glucose:Galaktose = 15:5:1 vor. (Mindestausbeute, auf Holz bezogen, 5,5%). Die Fraktionierungsergebnisse deuteten ferner auf die mögliche Existenz eines Mannoglukans hin, das in kleineren Mengen (mindestens 1,3%) vorliegt. Kurzkettige Rein-Celluloseketten (Glukan) konnten im alkalischen Extrakt der Fichtenholz-Holocellulose nicht gefunden werden. Das Glukan, das in Sulfzellulose vorhanden ist, muß demzufolge in Übereinstimmung mit Wilson³⁾ als Sekundärprodukt angesehen werden. Fichtenxylen war im Gegensatz zu Stroh- und Pappelxylen nicht fällbar, was auf die unterschiedliche Natur dieser Xylen-Typen hindeutet.

Ein alkalischer Extrakt aus Pappelholz-Holocellulose war trotz der Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplex-Fällbarkeit des darin enthaltenen Glukomannans und des überwiegenden Xylans doch weitgehend in reine Fraktionen zerlegbar. Das Verhältnis von Mannose zu Glucose in dem Pappel-glukomannan betrug nicht wie bei Fichtenglukomannan 3:1, sondern 3:2. Es enthielt keine Galaktose.

Eingegangen am 20. Februar 1961 [Z 52]

¹⁾ G. Jayme u. W. Verburg, Reyon, Zellwolle u. a. Chem. Faser 32, 193 [1954]. — ²⁾ G. Jayme u. D. Brünig, Naturwissenschaften 45, 39 [1958]. — ³⁾ K. Wilson, E. Ringström u. I. Hedlund, Svensk Pappers-tidning 55, 31 [1952].

Raman-spektroskopische Untersuchungen an Hydrazin und Phenylhydrazin

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB, cand. phys. K. KOLLER
und Dr. K. LORENZEN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Es wurden die Raman-Spektren von Hydrazin und Phenylhydrazin sowie deren Mischungen mit Methanol aufgenommen. Die maximalen Linienverschiebungen betrugen für Hydrazin¹⁾

ν_{0s}	876 cm ⁻¹ + 28 cm ⁻¹	25 Mol-% Hydrazin
ν_{1s}	3190 cm ⁻¹ + 25 cm ⁻¹	5 Mol-% Hydrazin
ν_{2a}	3263 cm ⁻¹ + 32 cm ⁻¹	5 Mol-% Hydrazin
ν_{2s}	3332 cm ⁻¹ + 15 cm ⁻¹	5 Mol-% Hydrazin

für Phenylhydrazin

ν_j	823 cm ⁻¹ + 21 cm ⁻¹	5 Mol-% Phenylhydrazin
ν_{2a}	3257 cm ⁻¹ + 23 cm ⁻¹	1 Mol-% Phenylhydrazin

für Methanol²⁾

$\nu_{\pi}(\text{CH})$	2835 cm ⁻¹ — 10 cm ⁻¹	25 Mol-% Methanol in Hydrazin
$\nu_{\pi}(\text{CH})$	2944 cm ⁻¹ — 10 cm ⁻¹	25 Mol-% Methanol in Hydrazin
$\nu_{\pi}(\text{OH})$	3420 cm ⁻¹ — 120 cm ⁻¹	90 Mol-% Methanol in Hydrazin
$\nu_{\pi}(\text{OH})$	3420 cm ⁻¹ — 200 cm ⁻¹	90 Mol-% Methanol in Phenylhydrazin

Die Zunahme der (NH)-Frequenzen und die Abnahme der (OH)-Frequenzen läßt sich durch den Übergang von der Assoziation zur Solvation erklären. Da dem nichtassoziierten Zustand die höhere Frequenz, dem assoziierten Zustand die niedrigere Frequenz entspricht, nimmt die Stärke der zwischenmolekularen Bindung in der Reihenfolge Hydrazin/Hydrazin > Hydrazin/Methanol > Methanol/Methanol ab. Die Brückenenergie im Hydrazin-Methanol-Gemisch ist um etwa 3 kcal/Mol größer (siehe²⁾) als die Assoziationsenergie des Methanols (4,7 kcal/Mol³⁾).

Die Raman-Linie des Phenylhydrazins bei 566 cm⁻¹ läßt sich nicht in das Frequenzschema einfach substituierter Benzole einordnen. Es dürfte sich hier um die (NN)-Frequenz handeln. Diese liegt beim Hydrazin bei 878 cm⁻¹ und sollte beim Phenylhydrazin bei 671 cm⁻¹ liegen. Die Erniedrigung auf 566 cm⁻¹ ergibt für die (NN)-Bindung im Phenylhydrazin eine Kraftkonstante von 2,5 dyn·cm⁻¹ gegenüber 3,6 dyn·cm⁻¹ beim Hydrazin. Die mittlere Bindungsenergie der (NN)-Bindung des Phenylhydrazins berechnet sich mit diesem Wert zu

$$E_{(NN)} (\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2) = 48 \text{ kcal/Mol}$$

über die Meckesche³⁾ Arbeitsgröße $K = \frac{1}{2} f r^2$ und die Allen-Longair-Beziehung⁴⁾ $r^2 = \frac{C}{f}$ zu $E_{(NN)}\text{Ph} = E_{(NN)}\text{Hy} \cdot \left(\frac{f_{\text{Ph}}}{f_{\text{Hy}}}\right)^{2/3} = 48 \text{ kcal/Mol}$ (f = Kraftkonstante, r = Atomabstand, C = Konstante). Aus der Verbrennungswärme errechnet sich

$$E_{(NN)} (\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2) = 47,8 \text{ kcal/Mol}^5).$$

Eingegangen am 11. Januar 1961 [Z 54]

¹⁾ Zuordnung der Schwingungen nach W. Fresenius u. I. Karwell, Z. physik. Chem. Abt. B 44, 1 [1939]. — ²⁾ Zuordnung der Schwingungen nach K. W. F. Kohlrausch: Handbuch und Jahrbuch der chemischen Physik 9/V1, Akad. Verlagsges., Leipzig 1943. — ³⁾ R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 282; S. Hirzel, Leipzig. — ⁴⁾ H. S. Allen u. A. K. Longair, Philos. Mag. 19, 1032 [1935]. — ⁵⁾ L. G. Cole u. E. C. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. 73, 5423 [1951].

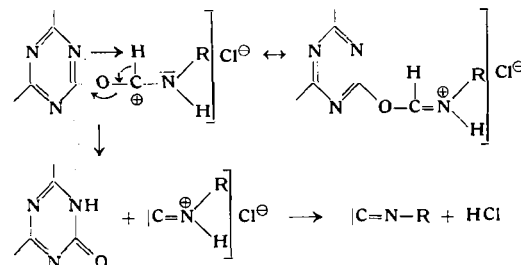
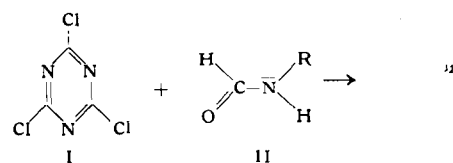
Neue Synthese von Isonitrilen

Von Dr. R. WITTMANN

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Eine Arbeit von H. Gold¹⁾ über die Reaktion von Cyanurchlorid mit Dimethylformamid veranlaßt uns, eine Reaktion von Cyanurchlorid (I) (2.4.6-Trichlor-1.3.5-triazin) mit mono-substituierten Formamiden (II) mitzuteilen. Aus I und II erhält man unter HCl-Abspaltung in guten Ausbeuten Isonitrile. Das Cyanurchlorid spielt hierbei die Rolle eines Säurechlorides wie das Phosphorylchlorid bei der Isonitril-Darstellung nach Ugi und Meyr²⁾.

Als Reaktionsweg kann formuliert werden:



Zu der 1 Mol enthaltenden Lösung des N-monosubstituierten Formamids in Aceton gibt man 3 Mol Pottasche und tropft unter gutem Rühren 1 Mol Cyanurchlorid, in Aceton gelöst, langsam bei Raumtemperatur zu. Nach 4 h wird mit Wasser versetzt und mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Zur Äther-Phase gibt man etwas Pyridin und extrahiert nochmals mit Wasser. Nach Trocknen der Ätherphase mit Natriumsulfat wird fraktioniert destilliert.

Es wurden dargestellt: Cyclohexylisocyanid (K_{p13} 59–61 °C; 76 % Ausb.), Benzylisocyanid (K_{p13} 95–97 °C; 50,5 % Ausb.) und n-Butylisocyanid (K_p 115 °C; 62,6 % Ausb.). Die IR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Ugi²⁾ überein.

Eingegangen am 21. Dezember 1960 [Z 57]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

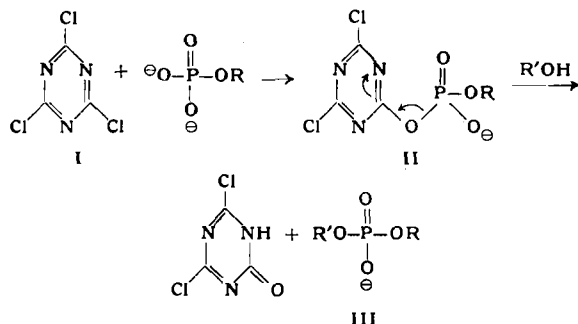
¹⁾ H. Gold, Angew. Chem. 72, 956 [1960]. — ²⁾ I. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 246 [1960].

Phosphorylierung mit Cyanurchlorid

Von Dr. R. WITTMANN und Prof. Dr. F. CRAMER

Institut für Organische Chemie der T.H. Darmstadt

Cyanurchlorid (I) reagiert mit Monoesterphosphorsäuren oder Orthophosphorsäure und Alkoholen in Gegenwart von Basen über ein intermediäres „Enolphosphat“ II zu Estern der Phosphorsäure III:



Mit Phosphorsäuren allein entstehen entspr. Pyrophosphate. I reagiert hier als cyclisches Imidechlorid¹⁾ über ein Zwischenprodukt II, welches analog auch durch Anlagerung von Phosphat an die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung²⁾ oder aus Amid und Phosphorsäurechlorid³⁾ erreicht werden kann.

Es werden erhalten: Phenyl-methyl-phosphat 95 % d. Th. Phenyl-n-butylphosphat 93 % d. Th., Phenyl-benzylphosphat 81 % d. Th., Diphenylpyrophosphat 99 % d. Th., Dibutylphosphat (aus Orthophosphat) 78 % d. Th.

Eingegangen am 21. Dezember 1960 [Z 56]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

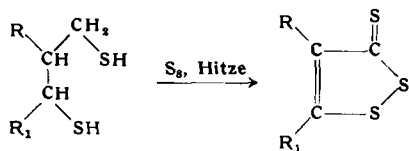
¹⁾ Vgl. F. Atherton, R. Cremling, G. W. Kenner, A. Morrison, A. R. Todd u. R. E. Webb, Chem. and Ind. 1955, 1183. — ²⁾ F. Cramer u. G. Weimann, Chem. and Ind. 1960, 46. — ³⁾ F. Cramer u. M. Winter, Chem. Ber., im Druck.

Trithione aus 1,3-Dimercapto-propanen

Von Prof. Dr. ROLAND MAYER
und Chem.-Ing. U. KUBASCH

Institut für Organische Chemie der T.H. Dresden

1,3-Dimercapto-propane lassen sich mit überschüssigem elementarem Schwefel bei höheren Temperaturen in Ausbeuten zwischen 7 und 65 % zu Trithionen dehydrieren. Trithion¹⁾ selbst ($R, R_1 = H$) entsteht in etwa 10 % Ausbeute.



Das Verfahren ist in weiten Grenzen variabel, wobei R und R₁ miteinander cyclisiert sein können. Im folgenden sei die Synthese des unsubstituierten Trithions ($R, R_1 = H$) angeführt²⁾: 10,8 g 1,3-Dimercapto-propan werden in einem Reagensglas mit etwa 30 g Schwefelblüte überschichtet und mit freier Flamme von oben beginnend so stark erhitzt, daß orangefarbene Dämpfe übergehen (Temperatur der Reaktionszone zunächst etwa 200 °C, später 350 °C). Wird das Sublimat dunkelfarbig bis schwarz, so ist die Temperatur zu erniedrigen, da sonst die Ausbeute sinkt. Das in mehreren 2-Liter-Kolben aufgefangene Kondensat wird dreimal mit je 150 cm³ Chloroform extrahiert und der nach dem Abdampfen des Chloroforms im Vakuum verbleibende schwefelhaltige Rückstand (feste Anteile etwa 6 g) bei 110–120 °C/25 Torr fraktioniert sublimiert. Rohausbeute: 2–3 g (15–22 %), Fp 74–78 °C. Durch wiederholte Sublimation und zweimalige Umkristallisation aus Äthanol erhält man reines Trithion, orangefarbene Prismen, Fp

79–81 °C (korr.). Da hierbei die Ausbeute auf etwa 5 % sinkt, kann man, falls der Schwefelgehalt nicht stört, zur Weiterverarbeitung das Rohprodukt verwenden.

Eingegangen am 8. Februar 1961 [Z 47]

¹⁾ B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947]; A. Lüttringhaus, H. B. König u. B. Böttcher, ebenda 560, 201 [1948]; F. Challenger, E. A. Mason, E. C. Holdsworth u. R. Emmott, J. chem. Soc. [London] 1953, 292. Vgl. auch F. Wessely u. A. Siegel, Mh. Chemie 82, 607 [1951]. — ²⁾ Wird andernorts nicht mehr veröffentlicht.

Spezifische Tritium-Markierung über einen heterogenen Austausch auf gaschromatographischen Säulen

Von Dr. G. STÖCKLIN, Dr. F. SCHMIDT-BLECK
und Prof. Dr. W. HERR

Kernforschungsanlage Jülich und Institut für Kernchemie der Universität Köln

Über die Austauschreaktion $\text{RX} + \text{MeT} \rightarrow \text{RT} + \text{MeX}$ ($X = \text{Halogen}$, $\text{Me} = \text{Metall}$) läßt sich Tritium in vielen Fällen in definierter Stellung in organische Verbindungen einführen. Verwendet man als Reaktionsgut ein tritiiertes Metall (es eignen sich beispielsweise salzartige Tritide), das in einer Reaktionsäule vor eine gaschromatographische Trennsäule geschaltet ist und injiziert eine flüchtige organische Halogenverbindung in den Trägergasstrom, so wird Halogen gegen Tritium schon zwischen 100 und 200 °C ausgetauscht. Mit Hilfe der nachgeschalteten Trennsäule kann dann die mit Tritium markierte Verbindung, die praktisch trägerfrei vorliegt, von der nicht umgesetzten Halogenverbindung getrennt werden. Zu Pentan-1-T gelangt man beispielsweise über n-Amylbromid und zu α -T-Toluol über Benzylbromid.

Als Austauscher eignet sich u. a. Calciumtrid. Die Darstellung gelingt recht einfach, indem man Adsorbiermaterial (Sterchamol, Kieselgel) mit normalem CaH_2 mischt und das Hydrid thermisch unter Abpumpen im Hochvakuum zersetzt. Hierbei schlägt sich Calcium in dünner Schicht auf dem Adsorbiermaterial nieder und dieses ist dann in der Lage, angebotenes Tritium-Gas aufzunehmen und CaT_2 zurückzubilden. Je nach der ³H-Aktivität kann das Austauschermaterial für eine größere Anzahl von Markierungen verwendet werden.

Die Anzahl der markierten Moleküle läßt sich durch geeignete Dosierung des CaT_2 sowie durch die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (Kontaktzeit) in weiten Grenzen regeln.

Wird eine größere Quantität der betreffenden Verbindung benötigt, so kann der Träger entweder von vornherein injiziert, oder auch später zugesetzt werden. Es empfiehlt sich jedoch meist, die tritiierte Verbindung nochmals gaschromatographisch zu reinigen, da diese auf Grund des (relativ geringen) Dissoziationsdruckes des CaT_2 noch Tritium-Gas enthält. Aus dem Eluiergas kann Tritium mit aktiviertem Uran leicht entfernt werden.

Das Verfahren ist besonders für eine spezifische ³H-Markierung flüchtiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe geeignet und besitzt den Vorteil, daß bei geringem Zeit- und Materialaufwand Mikrosubstanzmengen von hoher spezifischer ³H-Aktivität erhalten werden können.

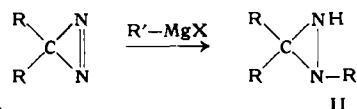
Eingegangen am 14. Februar 1961 [Z 50]

Neue Diaziridin-Synthese

Von Doz. Dr. ERNST SCHMITZ und Dipl.-Chem. R. OHME

Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

Diazirine (I), die cyclischen Isomeren der Diazoalkane, addieren Grignard-Verbindungen, wobei in guten Ausbeuten N-Alkyl-diaziridine (II) entstehen.



Ia: $R = \text{CH}_3$

Ib: $R = \text{Pentamethylen}$

Die aus Dimethyl-diazirine (Ia, K_p 21 °C) und aus Pentamethylen-diazirine (Ib, K_{p30} 33 °C) mit Cyclohexyl-magnesiumbromid erhaltenen N-Alkyl-diaziridine (Fp 17 °C bzw. 36 °C) sind mit Produkten identisch, die wir früher aus Schiffischen Basen und Chloramin¹⁾ oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure hergestellt hatten.

Durch Hydrolyse der N-Alkyl-diaziridine (II) erhält man quantitativ Alkylhydrazine. Aus Ib und den entspr. Grignard-Verbin-