

Es wurden dargestellt: Cyclohexylisonitril (K_p 59–61 °C; 76 % Ausb.), Benzylisonitril (K_p 95–97 °C; 50,5 % Ausb.) und n-Butylisonitril (K_p 115 °C; 62,6 % Ausb.). Die IR-spektroskopischen Daten stimmten mit denen von Ugi²⁾ überein.

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

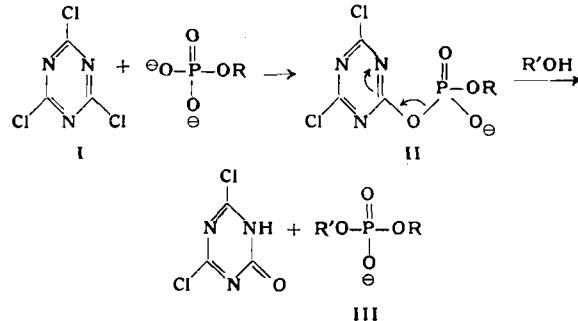
¹⁾ H. Gold, Angew. Chem. 72, 956 [1960]. – ²⁾ I. Ugi u. R. Meyer, Chem. Ber. 93, 246 [1960].

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 Imidchlorid¹⁾ 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. Creely, 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-Dimercaptopropane lassen sich mit überschüssigem elementarem Schwefel bei höheren Temperaturen in Ausbeuten zwischen 7 und 65 % zu Trithionen dehydrieren. Trithion¹⁾ selbst ($\text{R}, \text{R}_1 = \text{H}$) 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 ($\text{R}, \text{R}_1 = \text{H}$) angeführt²⁾: 10,8 g 1,3-Dimercaptopropan werden in einem Reagenzglas 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 erniedrigt, 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 (korrig.). 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, Mn. 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-BLEEK
und Prof. Dr. W. HERR

Kernforschungsanlage Jülich und Institut für Kernchemie
der Universität Köln

Über die Austauschreaktion $\text{RX} + \text{MeT} \rightarrow \text{RT} + \text{MeX}$ ($\text{X} = \text{Halogen}, \text{Me} = \text{Metall}$) läßt sich Tritium in vielen Fällen in definierter Stellung in organische Verbindungen einführen. Verwendet man als Reaktionsgut ein tritiertes Metall (es eignen sich beispielsweise salzartige Tritide), das in einer Reaktionssäule 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 trügerfrei vorliegt, von der nicht umgesetzten Halogenverbindung getrennt werden. Zu Pentan-1-T gelangt man beispielsweise über n-Amyl-bromid und zu α -Toluol über Benzylbromid.

Als Austauscher eignet sich u. a. Calciumtritid. Die Darstellung gelingt recht einfach, indem man Adsorbermaterial (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 Adsorbermaterial 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 tritierte Verbindung nochmals gaschromatographisch zu reinigen, da diese auf Grund des (relativ geringen) Dissoziationsdruckes des CaT_2 noch Tritium-Gas enthält. Aus dem Eluergas kann Tritium mit aktiviertem Uran leicht entfernt werden.

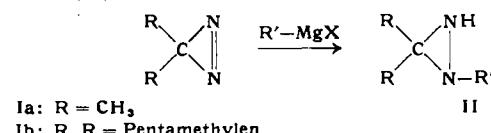
Das Verfahren ist besonders für eine spezifische ³H-Markierung flüchtiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe geeignet und besitzt den Vorteil, daß bei geringem Zeit- und Materialaufwand Mikrosubstanzmengen von hoher spezifischer ³H-Aktivität erhalten werden können.

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.



Die aus Dimethyl-diazirin (Ia, K_p 21 °C) und aus Pentamethylen-diazirin (Ib, K_p 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-

dungen haben wir Cyclohexylhydrazin (85 %), n-Propylhydrazin (88 %), Isopropylhydrazin (95 %) und Benzylhydrazin (85 %) hergestellt. Auch Phenyl-magnesiumbromid reagiert mit Ib unter Diaziridin-Bildung. Eingegangen am 13. Februar 1961 [Z 51]

¹⁾ E. Schmitz, Angew. Chem. 73, 23 [1961].

Reaktion von N-Nitroso-N-methyl-acetamid mit Li-organischen Verbindungen

Von Dr. H. REIMLINGER

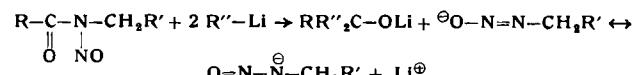
European Research Associates Brüssel

Die Reaktionsfähigkeit der N-Nitroso-N-alkyl-acetamide gegenüber Grignard-Verbindungen wurde von K. Heyns und W. v. Bebenburg¹⁾ gezeigt. Der Reaktionsablauf blieb jedoch ungeklärt. Wir untersuchten die Reaktion von Phenyl-lithium bzw. Methyl-lithium mit N-Nitroso-N-methyl-acetamid.

Die ätherischen Lösungen von 2 Mol der Li-organischen Verbindungen wurden bei -20 °C während 30 min in die Ätherlösung der Nitroso-Verbindung eingetropft und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Liebermann-Test auf Nitroso-Gruppen war nach Zugabe der Li-organischen Verbindun-

gen negativ. Der während der Reaktion entstandene Niederschlag wurde von der ätherischen Phase abgetrennt. Bei dessen Hydrolyse entstand Diazomethan neben Diphenyl-methyl-carbinol bzw. tert. Butanol. Geringe Mengen an Diazomethan und tert. Alkohol wurden bei der Aufarbeitung der ätherischen Phase isoliert. Die Gesamtausbeuten sowohl an Diazomethan als auch an Carbinol betrugen ungefähr 80 % d. Th.

Der Angriff der Li-organischen Verbindung erfolgt demnach an der Carbonyl-Gruppe, was im Einklang steht mit der von R. Huisgen²⁾ gezeigten hohen acylierenden Aktivität der Nitroso-acyl-amine.



Das in Äther unlösliche Gemisch aus Lithium-methyl-diazotat und Carbinol liefert bei der Hydrolyse den Alkohol und Diazomethan.

Über weitere Reaktionen der Nitroso-acylamine mit Grignard-Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 24. Februar 1961 [Z 61]

¹⁾ Chem. Ber. 86, 278 [1953] - ²⁾ Liebigs Ann. Chem. 573, 163 [1951]; mit J. Reinertshofer, ebenda 575, 174 [1952].

Versammlungsberichte

Kolloquium im Chemischen Institut der Universität Bonn

am 17. Januar 1961

E. W. BECKER, Karlsruhe: Erzeugung und Verwendung kondensierter Molekularstrahlen.

Vortr. zeigte, welche Vorteile sich bei der Verwendung von Düsen für die Erzeugung von gewöhnlichen Molekularstrahlen erzielen lassen: Durch die adiabatische Expansion des Gases in der Düse bzw. im Raum vor der Düsenmündung wird der Wärmeinhalt des Gases zu einem erheblichen Teil in geordnete Bewegungsenergie umgesetzt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße der Teilchen untereinander auf ihrem Weg durch das Hochvakuum erheblich vermindert. Der Erfolg ist eine beträchtliche Steigerung der im Hochvakuum aufrecht erhaltbaren Strahlintensität. Bringt man die Düse auf eine Temperatur, die in der Nähe der Siedetemperatur des zur Strahlerzeugung benutzten Gases liegt, so kann durch die adiabatische Expansion des Gases eine teilweise Kondensation erreicht werden. Die kondensierten Bereiche des Strahles lassen sich teilweise in das Hochvakuum überführen und bilden einen „kondensierten Molekularstrahl“. Da die kondensierten Bereiche des Strahles wegen ihrer großen effektiven Masse und der damit verbundenen geringen ungeordneten Geschwindigkeit eine wesentlich größere effektive Mach-Zahl haben als die nichtkondensierten Teilchen, lassen sich mit „kondensierten Molekularstrahlen“ um Größenordnungen höhere Teilchenstromdichten im Hochvakuum aufrecht erhalten als mit nichtkondensierten Molekularstrahlen. Es wurden Möglichkeiten diskutiert, solche kondensierten Molekularstrahlen für die Injektion von Kernbrennstoffen in Kernfusionsapparaturen zu verwenden. Als Strahlgas ist dabei Deuterium oder ein Gemisch aus Deuterium und Tritium vorgesehen. Die Düse wird in diesem Falle zweckmäßig mit flüssigem Wasserstoff vorgekühlt. Für bestimmte Probleme der Grundlagenforschung sind auch Strahlen aus kondensiertem ⁴He und ³He von Interesse, die sich durch Vorkühlen der Düse mit flüssigem Helium erzeugen lassen. [VB 433]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 17. Januar 1961

H. H. SCHLUBACH, Starnberg: Die löslichen Kohlehydrate unserer Brotgetreide und ihre Biogenese.

Es wurde zusammenfassend über den Kohlehydratstoffwechsel im Roggen¹⁾ und im Weizen²⁾ berichtet. In der Gerste vollzieht er sich anscheinend analog. Im Hafer nähert er sich dagegen demjenigen in den Gräsern³⁾, denn es wurden nur wenig oder garnicht verzweigte Oligo- und Polysaccharide vom Phlein-Typ gefunden. Im Hafer findet ihr Aufbau auch auf der Neokestose statt, einem Trisaccharid, das durch Anlagerung eines Fructosylrestes an die Glucoseshälfte der Saccharose entstanden ist und bereits im Weizen³⁾ nachgewiesen wurde.

¹⁾ H. H. Schlubach u. H. O. A. Koehn, Liebigs Ann. Chem. 614, 126 [1958].

²⁾ H. H. Schlubach u. F. Lederer, ebenda 635, 154 [1960].

³⁾ H. H. Schlubach, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 15, 1 [1958].

Die beiden in *Aspergillus niger* aufgefundenen Transfructosidasen⁴⁾ konnten auch im Hefeninvertin nachgewiesen werden. Während aber in *Aspergillus niger* die Inulase überwiegt, herrscht im Hefeninvertin die Phleinase weitgehend vor. Dementsprechend wurden auch von Barker und Mitarbb.⁵⁾ bei der Einwirkung von *Aspergillus niger*-Enzym auf eine konzentrierte Saccharoselösung die Isokestose mit den (2-1)-Bindungen des Inulintyps gefunden, von Bell und Mitarbb.⁶⁾ mit Hefeninvertin die Kestose mit den 2-6-Bindungen des Phleinintyps. In *Inula helenium* und den anderen inulinbildenden Pflanzen ist nur Inulase enthalten, in den Gräsern nur die Phleinase. In den Getreidearten sind beide Enzymarten konkurrierend unter Bildung von verzweigten Oligo- und Polysacchariden wirksam, die zugleich 2-1- und 2-6-Bindungen der Fructosylreste aufweisen, in den Halmen überwiegend die Phleinasen, in den Ähren die Inulasen.

Die Annahme von C. S. Hudson und Mitarbb.⁷⁾, daß die Inulase von der Saccharose und verwandte Oligosaccharide spaltenden β -Fructofuranosidase verschieden ist, wurde bestätigt, die Verschiedenheit der letzteren auch von der Phleinase für wahrscheinlich gehalten. Die Mißerfolge, eine reine Saccharase zu isolieren, sind deshalb möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Inulase und die Phleinase bei der Konzentrierung der Saccharase mitgeschleppt wurden. [VB 431]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 9. Februar 1961

DIETRICH BRAUN, Darmstadt und Mainz: Stereospezifische Polymerisation mit alkalimetallorganischen Verbindungen.

Bei der Polymerisation von Styrol mit Alkylnatrium-Verbindungen erhält man in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei etwa -20 bis -30 °C taktisches Polystyrol, das in seinen Eigenschaften dem mit Ziegler-Katalysatoren hergestellten entspricht. Ähnlich liefern auch die Kaliumalkyle taktische Polymerivate. Der Alkylrest kann sehr variiert werden; er kann sowohl linear als auch verzweigt sein oder aliphatisch. Die als Katalysatoren wirksamen Verbindungen werden entweder aus den betreffenden Alkylhalogeniden mit Natrium- oder Kalium-Pulver oder durch Spaltung von aliphatischen Äthern mit Natrium oder aus Dialkylquecksilber und Natrium erhalten. Daraus ergibt sich, daß für die stereospezifische Polymerisation mit Alkalimetallalkylen die Anwesenheit anorganischer Salze wie Natriumchlorid nicht erforderlich ist, was im Gegensatz zu den Befunden bei den sonst in mancher Hinsicht ähnlichen Alfin-Katalysatoren steht. Die Polymerisation verläuft heterogen an der Oberfläche der festen Katalysatoren, die Taktizität der erhaltenen Polymeren steigt mit fallender Polymerisationsgeschwindigkeit an.

Im Gegensatz zu den heterogenen Natrium- und Kaliumalkylen sind die entspr. Lithium-Verbindungen in Kohlenwasserstoffen

⁴⁾ H. H. Schlubach, G. Hohn u. K. Repenning, Liebigs Ann. Chem. 627, 123 [1959].

⁵⁾ S. A. Barker, E. J. Bourne u. T. R. Carrington, J. chem. Soc. [London] 1954, 2125.

⁶⁾ D. Gross, P. H. Blanchard u. D. J. Bell, ebenda 1954, 1727.

⁷⁾ M. Adams, N. K. Richtmyer u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 65, 1369 [1943].