

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.

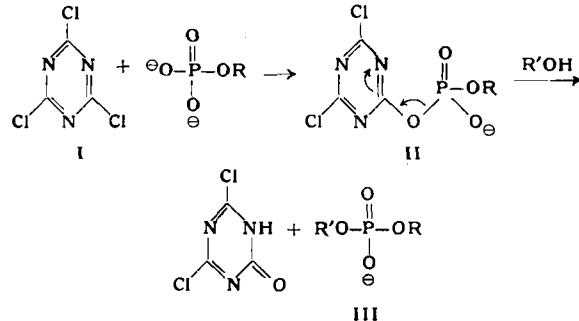
¹⁾ H. Gold, Angew. Chem. 72, 956 [1960]. – ²⁾ I. Ugi u. R. Meyer, Chem. Ber. 93, 246 [1960].

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 einer gaschromatographischen 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.

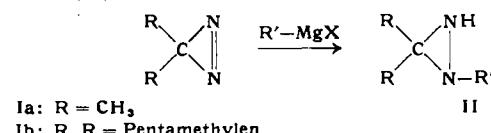
Das Verfahren ist besonders für eine spezifische ³H-Markierung flüchtiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe geeignet und besitzt den Vorteil, daß bei geringem Zeit- und Materialaufwand Mikrosubstanzmengen von hoher spezifischer ³H-Aktivität erhalten werden können.

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.



Ia: $\text{R} = \text{CH}_3$
Ib: $\text{R}, \text{R}' = \text{Pentamethylen}$

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-