

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

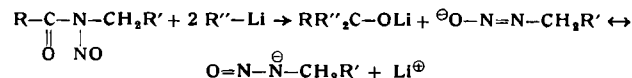
Von Dr. H. REIMLINGER
European Research Associates Brüssel

Die Reaktionsfähigkeit der N-Nitroso-N-alkyl-acetamide gegenüber Grignard-Verbindungen wurde von K. Heyns und W. v. Benzenburg¹⁾ 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 Verbindungen

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 Carbinolat 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 Glucosehälften der Saccharose entstanden ist und bereits im Weizen²⁾ 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 Phleintyps. 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 überwiegt die Phleinasen, in den Ähren die Inulasen.

Die Annahme von C. S. Hudson und Mitarbb.⁷⁾, daß die Inulase von der die 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 Polymerisate. Der Alkylrest kann sehr variiert werden; er kann sowohl linear als auch verzweigt sein oder araliphatisch. 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].