

Arbeitsweise

Zur Molgewichtsbestimmung gibt man in die eine der trichterförmigen Kapillarenverweiterungen (9) eine bekannte Menge der zu messenden Verbindung, in die andere eine bekannte Menge einer Vergleichssubstanz. Diese Erweiterungen (9) der Glaskapillaren sind bei geöffneter Apparatur leicht zugänglich. Ehe man die Verbindungen löst, wird die Apparatur auf etwa 10 Torr evakuiert. Dann bringt man das Lösungsmittel in passender Menge in den Dampfraum (10) ein, wonach sich die Lösungen bilden. Man verfolgt den Lösungsmittelaustausch zwischen den beiden Lösungen durch wiederholte Volumenmessung. Zu diesem Zwecke werden durch Drehen der Metallzylinder (1) die Quecksilbermanisken gesenkt, die über dem Quecksilber stehenden Lösungen in die Kapillaren eingesogen und ihre Volumina abgelesen. Anschließend werden die Lösungen wieder in die Lösungsmittelaustauschstellung gebracht. Wenn das Volumenverhältnis beider Lösungen konstant bleibt, ist die Messung beendet.

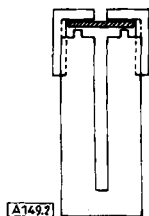


Abb. 2. Lösungsmittelbombe mit Überwurfmutter und Gallium-Platte (schraffiert)

Das Lösungsmittel führt man mit einer der folgenden Arbeitsweisen ein;

a) Man wiegt das Lösungsmittel in einer kleinen Bombe ein, deren Verschlussstück aus Gallium besteht (Abb. 2). Diese Bombe setzt man in das Glasgefäß (11) ein. Anschließend wird evakuiert und warmes Glykol durch den Glasmantel geschickt. Wenn das Gallium schmilzt, wird das Lösungsmittel frei.

b) Man spritzt nach dem Evakuieren das Lösungsmittel durch eine Scheibe aus plastischem Material (13) und dichtet die Einstichstelle mit einer Madenschraube.

e) Dosierte Mengen tiefsiedender Lösungsmittel wie Schwefeldioxyd destilliert man mit Hilfe eines besonderen Gerätes (Abb. 3) in gleicher Weise ein.

Die Siedepunkte der Lösungsmittel dürfen zwischen etwa -10°C (SO_2) und oberhalb 100°C liegen. An die Lösungsmittel brauchen keine besonderen Reinheitsforderungen gestellt zu werden. Mit Lösungen, deren Molaritäten bis herab zu $0,2\text{ m}$ reichten, wurden schon früher zuverlässige Molgewichtsbestimmungen ausgeführt²⁾.

Die Apparatur ist so gebaut, daß sie mit organischen Lösungsmitteln oder Chromschwefelsäure gereinigt werden kann. Wenn die Spindeln (1) aus der Bodenplatte herausgeschraubt sind, lassen sich die Reinigungsmittel durch die Apparatur hindurchsaugen.

²⁾ H. Hoyer, *Chemie-Ing.-Techn.* 22, 396 [1950]; *Mikrochemie* 36-37, 1169 (1951).

Um schnellen Lösungsmittelaustausch zu erreichen, stellt man mit Hilfe der Thermostatenflüssigkeit die Temperatur so ein, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels nicht viel unter 1 atm liegt. Höhere Temperaturen und damit höhere Dampfdrucke sind zulässig (Beispiel: SO_2 bei 20°C).

Zum Einwiegen fester Substanzen werden dünne Glasröhrchen mit eingeschmolzenem, als Griff dienendem Platindraht benutzt. Von Flüssigkeiten wird mittels eines Platindrahtes ein Tröpfchen eingeführt, dessen Masse sich durch Wiegen des Drahtes mit dem Tröpfchen und Rückwiegen nach dem Abstreifen ergibt. Die eingewogenen Verbindungen können nach der Messung weitgehend zurückgewonnen werden, indem man sie nach Zugabe von Lösungsmittel durch eine Injektionsspritze aus den Kapillarerweiterungen heraussaugt.

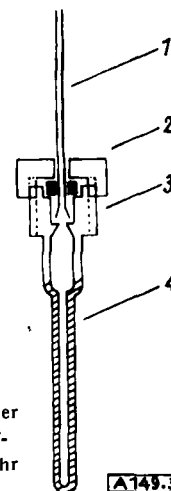
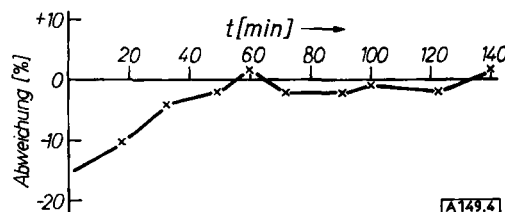


Abb. 3

Gerät zum Eindestillieren tiefsiedender Lösungsmittel. 1 Kanüle, 2 Überwurfmutter, 3 Metallhohlkörper, 4 Glasrohr

A149.3

Der Fehler der Bestimmungen beträgt wenige Prozent. Die Zeit für das Erreichen des Gleichgewichts hängt von der Lösungsmittelmenge und dem Dampfdruck des Lösungsmittels ab. Sie variiert etwa zwischen 15 min und 2 h. In Abb. 4 ist der zeitliche Verlauf einer Messung dargestellt.



A149.6

Abb. 4. Bestimmung des Molgewichts von Benzylalkohol, prozentuale Abweichung der Meßwerte als Funktion der Zeit. Einwaagen: 0,432 mg Benzylalkohol, 0,651 mg Azobenzol (als Vergleichssubstanz); Lösungsmittel: Methanol; T = 55 bis 58°C

Eingegangen am 24. April 1961 [A 149]

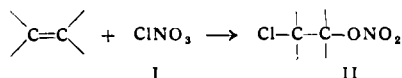
Zuschriften

Umsetzung von ClNO_2 mit Olefinen

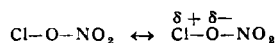
Von Dr. WALTER FINK¹⁾

Monsanto Research S. A., Zürich

Reines Chlornitrat (I), aus N_2O_5 und Cl_2O herstellbar²⁾, reagiert mit Olefinen explosionsartig, wobei die organische Komponente meist vollkommen oxydiert wird. In indifferenten Lösungsmitteln, wie CCl_4F , und bei niederen Temperaturen (-78 bis -10°C) setzt sich jedoch I mit Olefinen glatt zu 2-Chloralkyl-1-nitraten (II) um:



Die Nitrat-Gruppe tritt infolge der Polarisierung von I gemäß



stets an das positiviertc Kohlenstoff-Atom. Die organischen Nitrate (Tabelle 1) können in guter Ausbeute, hoher Reinheit und gefahrlos gewonnen werden. Oxydable Gruppen, wie Aldehyd-, Nitril- oder Keto-Gruppen, werden unter den Versuchsbedingungen nicht angegriffen.

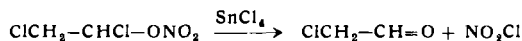
II	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}	Ausb. %
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CHNO}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	91/0,25	1,4901	81,0
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH=O}$	59/0,25	1,4708	93,1
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-C}\equiv\text{N}$	75/0,25	1,4775	98,0
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-COOC}_2\text{H}_5$	99/0,25	1,4470	92,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNO}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	76/0,02	1,5358	87,7
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO-CH}_3$	38/0,05	1,4655	73,5
$\text{NO}_3\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	21/11	1,4114	50,0

Tabelle 1. Dargestellte organische Nitratre

Aus I und halogenierten Olefinen $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{X} \end{array}$ (X=F, Cl, Br) wurden erstmals 2-Chlor-1-halogen-1-nitrate dargestellt, u.a.:

$\text{ClCH}_2\text{—CHCl—ONO}_2$ K_{p16} 47°C Ausb. 92,6% $n_D^{20} = 1,4600$
 $\text{CH}_3\text{—CHCl—CHCl—ONO}_2$ K_{p20} 63–65°C Ausb. 75–91% $n_D^{20} = 1,4565$
 $\text{ClCH}_2\text{—CHBr—ONO}_2$ $K_{p0,08}$ ~19°C (Zers.) Ausb. 83–85% $n_D^{20} = 1,4985$
 (Umsetzungstemp.: –78°C bis –10°C; Lösungsmittel: CCl_4/F).

Mit starken Lewis-Säuren, wie SnCl_4 , setzen sich solche Verbindungen unter Abspaltung von NO_2X glatt und quantitativ zu 2-Chloraldehyden um, z. B.:



Der einheitliche Reaktionsverlauf läßt sich mit einer vom 1-Halogen-Atom induzierten Schwächung der O-N-Bindung in der Gruppierung C-O-N erklären. Diese macht sich auch in einer beträchtlichen Frequenzverschiebung der asymmetrischen NO_2 -Schwingung im IR bemerkbar³⁾.

Olefine mit zwei Halogen-Atomen am gleichen Kohlenstoff (X=F, Cl) reagieren ebenfalls mit I. Die entstehenden 1,1-Dihalogen-2-chlor-1-nitrate zerfallen sofort in die 2-Chlor-säurehalogenide und NO_2X . Die Zerfallstemperatur ist abhängig vom Halogenid (Chloride -10 bis 0 °C; Fluoride -80 bis -70 °C). Daneben werden N_2O_5 , Cl_2 , ClF und NO_2 beobachtet. Die besten Ausbeuten an Säurehalogeniden (90-100 %) erhält man aus hochchlorierten Olefinen.

Eingegangen am 26. Mai 1961 [Z 96]

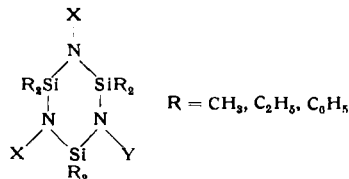
¹⁾ Reaktionen des Chlornitrats, I. Mittlg. — Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. — ²⁾ M. Schmeisser, W. Fink u. K. Brändle, Angew. Chem. 69, 780 [1957]. Vgl. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1960, I. Bd., S. 298. — ³⁾ Veröffentlichung in Vorbereitung.

N-Silyl-substituierte Cyclotri- und Cyclotetrasilazane

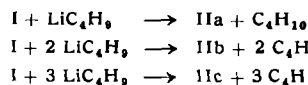
Von Dr. WALTER FINK

Monsanto Research S. A., Zürich

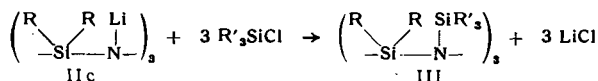
Cyclotrisilazane (I) ergeben mit Butyl-lithium in n-Hexan nahezu quantitativ (95-98 % Ausb.) Lithium-cyclosilazane (IIa bis c).



- I: X = Y = H
IIa: X = H, Y = Li; IIb: Y = H, X = Li; IIc: X = Y = Li
III: X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ oder:
X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Y = H



Im Gegensatz zu Li-hexamethyldisilazan¹⁾ sind IIa bis c empfindlich gegen Sauerstoff und nicht destillierbar. Ihre Stabilität ist jedoch selbst bei hohem Gehalt an Lithium weitaus größer als die von Lithium-Verbindungen organischer Amine. Sie können als trockene, weiße Pulver isoliert und unter Stickstoff aufbewahrt werden. Aus II und der berechneten Menge Organo-chlorsilan entstehen im Autoklaven bei 130 bis 200 °C N-silyl-substituierte Cyclotrisilazane (III), z. B.:



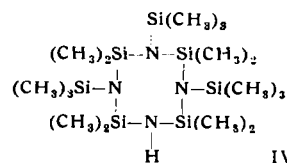
Verbindungen vom Typ III können in Ausbeuten von 40-80 % (bezogen auf II) aus dem Reaktionsansatz herausdestilliert werden; Beispiele gibt Tabelle 1.

Verbindung III	Kp [°C] /p [Torr]	Fp [°C]	n _D ²⁰
IIIa R = CH ₃ ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	333/723	-43	1,4823
IIIb R = C ₂ H ₅ ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	359-362/720	-35	1,4868
IIIc R = C ₆ H ₅ ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	422 ± 2/718	110 bis 120	
IIId R = CH ₃ ; X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$; Y = H	261/730	-74	1,4422
IIIe R = C ₂ H ₅ ; X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$; Y = H	333/720	-65	1,4751
IIIf R = C ₆ H ₅ ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	470-480/720	90 bis 100	

Tabelle 1. N-Silyl-cyclotrisilazane

Die vollkommen silyl-substituierten Verbindungen sind stabil gegen Wasser und nucleophile Agentien; sie entsprechen in ihrer Stabilität den dreifach silyl-substituierten Aminen, sind jedoch gegenüber Säuren etwas stabiler²⁾.

Cyclotetrasilazane lassen sich analog in N-silyl-substituierte Cyclotetrasilazane (IV) überführen. Ein Beispiel ist die Verbindung IV (Kp₇₁₈ 325-328 °C, Fp -55 °C, n_D²⁰ = 1,4582).



Eingegangen am 18. Mai 1961 [Z 95]

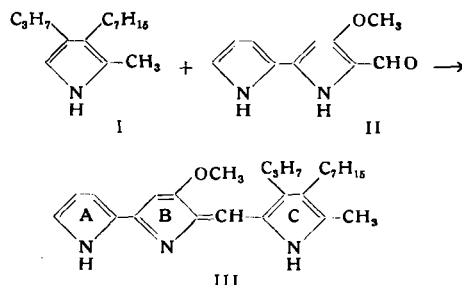
¹⁾ U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 71, 75 [1959]. — ²⁾ W. Fink, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Der Prodigiosin-ähnliche Pilzfarbstoff aus Streptomyces longisporus ruber

Von Prof. Dr. H. H. WASSERMAN, L. L. WILLIAMS und J. J. KEGGI

Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn., USA

Wir haben für die Struktur des Pigmentes aus *Streptomyces longisporus ruber* die Struktur III vorgeschlagen¹⁾. Grund für diese Zuordnung war die Synthese des natürlichen Pigmentes aus der C₁₀-Vorstufe II²⁾ und aus einem durch Abbau aus natürlichem Pigment erhaltenen C₁₅-Pyrrol, dem die Struktur I zugeschrieben³⁾ und welches uns für die Kondensation I + II → III zur Verfügung gestellt wurde.



Wir haben inzwischen das wahre Methyl-heptyl-propyl-pyrrol I auf eindeutigen Wege hergestellt. Kondensation mit der C₁₀-Vorstufe II liefert ein neues Prodigiosin-Analoges, das sich von dem natürlichen Pigment sowohl im IR- als auch im NMR-Spektrum in charakteristischer Weise unterscheidet⁴⁾. C₂₅-Pigment-perchlorat (III): Dunkelrote Kristalle, Fp 165-168 °C; C₂₅H₃₅N₃·HClO₄. Ber.: C 60,78; H 7,34; N 8,51; Cl 7,18. Gef.: C 61,08; H 7,39; N 8,06; Cl 7,17. Wir müssen daher darauf hinweisen, daß die Art der Substituenten am Ring C des natürlichen C₂₅-Pigmentes noch aufzuklären bleibt.

Eingegangen am 26. Mai 1961 [Z 94]

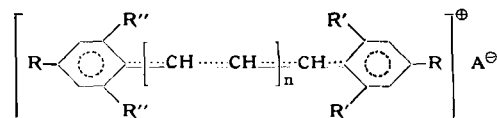
¹⁾ H. H. Wasserman, J. Keggi, F. Bohlmann u. W. Lüders, Angew. Chem. 72, 779 [1960]; in den Formeln I und IV fehlt dort die OCH₃-Gruppe. — ²⁾ H. H. Wasserman, J. E. McKeon, L. Smith u. P. Forgiione, J. Amer. chem. Soc. 82, 506 [1960]. — ³⁾ Persönl. Mitt. von F. Bohlmann. — ⁴⁾ Aus Mangel an natürlichem C₁₅-Pyrrol konnten wir dieses nicht direkt mit dem synthetischen I vergleichen.

Synthese von Phenoläther-polymethin-Salzen

Von Doz. Dr. G. ZINNER und LM.-Chem. R. UHLIG

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L.

Bei unseren Untersuchungen über die Farbstoffe der Kreis- und der Baudouin-Reaktion haben wir einige Polymethinfarbstoffe mit begrenzenden Phenoläther-Gruppen hergestellt¹⁾. Die Umsetzung von Phloroglucin-trimethyläther mit Malon-aldehydacetal, Glycid-aldehydacetal oder β-Hydroxy-acroleinacetal in Methanol-HCl und Methanol-HClO₄ gab I (n = 1) in Form beständiger, dunkel-violetter Salze. Das Lösungsspektrum in Methanol zeigt λ_{max}



- I: R, R', R'' = CH₃O III: R, R', R'' = H
II: R, R' = CH₃O; R'' = H IV: R = (CH₃)₂N; R', R'' = H