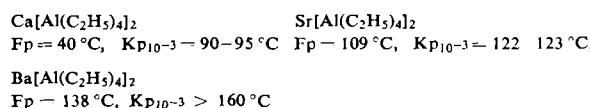


oder durch Destillation im Vakuum von der Komplexverbindung abgetrennt werden. Das Verfahren ist besonders zur Herstellung von reinem Kalium- und Lithium-aluminium-tetraäthyl geeignet.

Die Reaktion ist auf die Alkoholate von Calcium, Strontium und Barium übertragbar. Sie liefert dann die Erdalkali-dialuminium-octaäthyle. Mit Magnesiumalkoholat dagegen ist der Reaktionsverlauf anders.

Die Eigenschaften der neuen Stoffe sind recht bemerkenswert. Die Verbindungen des Calciums und Strontiums lassen sich im Hochvakuum glatt destillieren, auch die Barium-Verbindung ist flüchtig, wenn auch unter teilweiser Zersetzung:



Eine merkliche elektrische Leitfähigkeit von der Größenordnung (bei 130°C) $0,1 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (d. h. $\sim 1/5$ von der des $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: $0,55 \cdot 10^{-1}$, bzw. $1/13$ von der des $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: $1,3 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) besitzt nur das $\text{Ba}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$, die Calcium- ($K < 10^{-6}$) und Strontium- ($K \sim 10^{-4}$) Verbindungen sind weitgehend homöopolar. Homöopolarer Charakter verbunden mit Flüchtigkeit ist auch beim $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ [3, 4] sowie beim $\text{CH}_3\text{Mg}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]$ [5] festgestellt worden. Es ist überraschend, daß sich die komplexen Organo-aluminium-Verbindungen der wesentlich elektropositiveren höheren Erdalkalimetalle in ihren Eigenschaften nicht den Komplexen der Alkalimetalle in den gleichen Perioden, sondern denen der Anfangsglieder der 1. und 2. Gruppe anschließen. (Über komplexe Organo-beryllium-aluminium-Verbindungen weiß man noch nichts Genaues. Sie scheinen, wenn überhaupt existent, sehr wenig fest zu sein.)

Von den neuen Stoffen ist die Calcium-Verbindung extrem selbstdionisierend.

Eingegangen am 27. Juni 1960. Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht. [Z 352]

[1] K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl u. K. Reinert, Liebigs Ann. Chem. 629, 53 (1960).

[2] K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, Belg. Pat. 575641, Dt. Prior. 13. II. 1958.

[3] E. B. Baker u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 75, 5193 (1953).

[4] Vgl. Zitat [5] Anm. 6a).

[5] K. Ziegler u. E. Holzkamp, Liebigs Ann. Chem. 605, 93 (1957).

Ein einfaches Herstellungsverfahren für Cellulose-Anionenaustauscher und Anionenaustauscherpapiere

Von Dr. K. Randerath

Institut für organische Chemie der TH Darmstadt

Wie wir fanden, lassen sich durch Imprägnierung von Cellulosepulver oder Chromatographiepapier mit Polyäthylenimin [1] Anionenaustauscher mit hervorragender Trennwirkung herstellen. Sie sind den bisher üblichen basisch substituierten Cellulosen eindeutig überlegen. Dies dürfte hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, daß sich durch Imprägnierung der Cellulose ein wesentlich höherer Stickstoffgehalt (Kapazität) erreichen läßt als durch Substitution.

Beispiel: Ein Streifen Whatman Nr. 1-Papier wird 1 bis 2 sec in eine 1- bis 5-proz., mit Salzsäure neutralisierte Polyäthylenimin-Lösung getaucht, luftgetrocknet, mit dest. Wasser ausgewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Das erhaltene Anionenaustauscherpapier ist z. B. zur Trennung von Nucleotiden und anderen Phosphorsäureestern ausgezeichnet geeignet. AMP, ADP und ATP lassen sich auf Polyäthylenimin-Papier mit 0,8 m Kochsalz-Lösung in 12 min trennen (nicht

vorbehandeltes Papier: 15 bis 20 Stunden (Verteilungs-Chromatographie)). Auf den handelsüblichen Cellulose-Ionen austauscherpapieren (substituierte Cellulosen) kann man die Verbindungen mit neutralen Elektrolyt-Lösungen überhaupt nicht trennen.

Basisch imprägnierte Cellulosen eignen sich auch für die Säulen- und die Dünnschicht-Chromatographie. Die dünnschichtchromatographischen Trennungen sind besonders scharf. Ein Gemisch von AMP, ADP und ATP läßt sich auf Polyäthylenimin-Celluloseschichten mit 0,8 m Kochsalz-Lösung in 3 bis 4 min vollständig zerlegen.

Die schonenden Bedingungen der Chromatographie erscheinen uns besonders bemerkenswert.

Eingegangen am 30. August 1962 [Z 336]

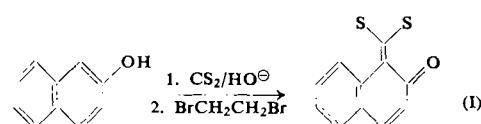
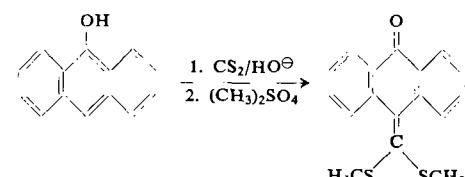
[1] Hersteller: BASF, Ludwigshafen/Rh.

Neue Keten-mercaptale und Dithiocarboxoniumsalze: ω,ω -Bis-(alkylmercapto)-chinonmethide

Von Doz. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. Richard Schmidt

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

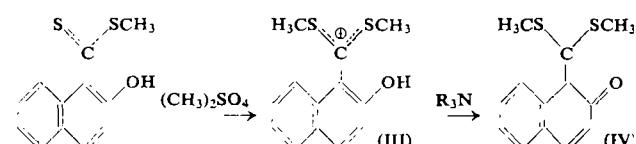
Alkalimetallsalze CH-acider Verbindungen lassen sich mit CS_2 zu Dialkalisalzen von Dithiocarbonsäuren umsetzen; deren Alkylierung liefert dann Ketenmercaptale [1]. Wir haben das Verfahren auf Phenole übertragen und ω,ω -Bis-(alkylmercapto)-chinonmethide erhalten.



Als Lösungsmittel dienten u. a. Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid, als Basen u. a. konz. NaOH und KOH . – Die Reaktion von Phenolaten mit CS_2 ist schon beschrieben worden [2] (Herstellung von Phenoldithiocarbonsäureestern und -amiden [3]).

Die Art des Alkylierungsmittels (Dimethylsulfat, Bromessigester, Äthylenbromid, Dichloressigester, Diphenyldichlormethan usw.) hängt vom Phenol ab. Mit Dimethylsulfat entsteht z. B. aus β -Naphthol lediglich der 2-Methoxy-naphthalin-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (II).

Zum 1,2-Naphthochinon-1-[bis-(methylmercapto)-methylen] (IV) gelangt man entspr. den Formeln.



Das tiefrote III, das den Carboxoniumsalzen [4] als Dithiocarboxoniumsalz an die Seite zu stellen ist, entsteht in 78 % Ausbeute durch Erhitzen des 2-Hydroxy-naphthalin-dithiocarbonsäure-(1)-methylesters mit Dimethylsulfat. Das mit Triäthylamin in Acetonitril gebildete IV ist viel reaktionsfähiger als I (Umsetzungen mit Wasser, Alkohol, Hydrazin usw.). – Neben Phenol-dithiocarbonsäureestern können auch Phenoläther-dithiocarbonsäureester, wie II, in Dithiocarboxoniumsalze umgewandelt werden.

ω,ω -Bis-(alkylmercapto)-chinonmethide sind als vinylenhomologe Dithiokohlensäureester nucleophil und elektrophil substituierbar. Der Austausch der Alkylmercapto-Gruppen bzw. die Ringöffnung bei den Dithiacyclopentan-Derivaten gelingt z. B. mit Hydrazin. Elektrophile Agenzien (Dimethylsulfat, Acetylchlorid) werden am Carbonylsauerstoff unter Salzbildung angelagert. Mit Halogenen erfolgt C-Substitution. In den physikalischen Eigenschaften gleichen die Chinonmethid-mercaptale den Oxonol-Farbstoffen und den Merocyaninen. Es sind gelbe bis rote Substanzen mit positiver Solvatochromie.

Eingegangen am 13. September 1962 [Z 353]

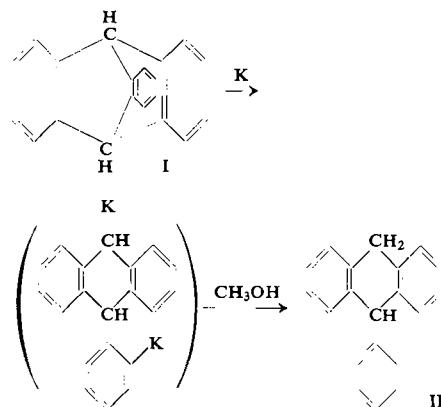
- [1] R. Gompper, Angew. Chem. 73, 537 (1960); R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber., im Druck.
- [2] Vgl. Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 9, S. 748; G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- [3] Privatmitteilung von Dr. E. Degener, Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen.
- [4] H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

Spaltung von Arylmethanen durch Kalium

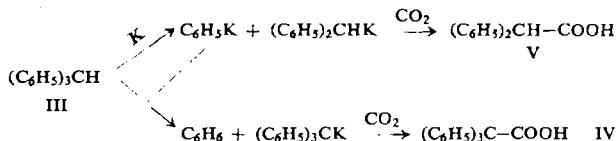
Von Prof. Dr. W. Theilacker und Dipl.-Chem. E. Möllhoff

Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

Bei der Umsetzung von Triptycen (I) mit Kalium (in Form von flüssiger Kalium-Natriumlegierung) in Äther wird das Ringsystem aufgespalten und man erhält nach der Behandlung mit Methanol 9-Phenyl-9,10-dihydroanthracen (II) [1]. Natrium gibt, auch in flüssiger Form in n-Dibutyläther bei



110–120 °C, diese Reaktion nicht. Wenn auch das Triptycen-Ringsystem eine gewisse Ringspannung aufweist, so ist diese doch so gering, daß eine Spaltung des Ringsystems aus diesem Grunde nicht verständlich ist. Wir haben deshalb das offene Analogon, das Triphenylmethan (III), der Einwirkung von Kalium in Äther und in Dioxan unterworfen und zu unserer Überraschung auch hier eine Spaltung festgestellt, während Natrium wieder ohne Wirkung ist. Die Kalium-Verbindungen wurden in diesem Falle mit Kohlendioxyd umgesetzt und so neben Triphenylsäure (IV) bis zu 50 % Diphenylsäure (V) erhalten. Es ist anzunehmen, daß zunächst eine Spaltung durch das Kaliummetall erfolgt. Das dabei entstehende Phenylkalium wird auf Grund seiner großen Reaktionsfähigkeit sofort III metallieren, so daß nachstehende Reaktionsfolge wahrscheinlich ist:



Benzosäure konnte jedenfalls nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden werden.

Diphenylmethan wird langsamer und nur in geringem Umfang (~ 1 %) gespalten, in dem Carbonisierungsprodukt ist sehr wahrscheinlich Phenylmalonsäure enthalten, denn das anfallende Säuregemisch ist zunächst geruchlos und zeigt erst bei längerem Stehen den charakteristischen intensiven Geruch der Phenylsäure. Wie die Phenylmalonsäure entsteht, soll hier nicht diskutiert werden, doch sei darauf hingewiesen, daß auch bei der Umsetzung von Benzylnatrium mit Kohlendioxyd Phenylmalonsäure gebildet wird [2].

Auch Tetraphenylmethan wird durch Kalium gespalten, und zwar noch schneller und vollständiger als III, doch ist das nach der Carbonisierung anfallende Säuregemisch komplizierter zusammengesetzt. Immerhin konnten daraus IV zu 5 % und V zu 13 % erhalten werden.

Eingegangen am 17. September 1962 [Z 347]

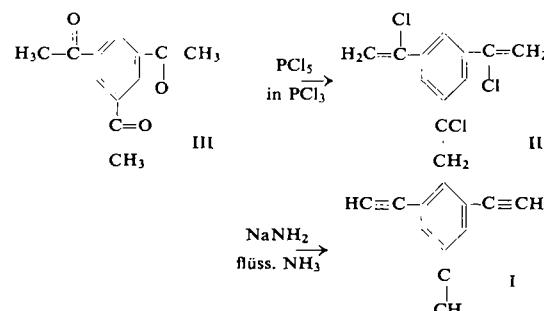
- [1] W. Theilacker u. U. Berger-Brose, unveröffentl.
- [2] H. Gilman, H. A. Pacevitz u. O. Baine, J. Amer. chem. Soc. 62, 1516 (1940).

1.3.5-Triäthinyl-benzol

Von Dr. W. Hübel und Dipl.-Chem. R. Merényi

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

1.3.5- und 1,2,4-Triäthinyl-benzol wurden erstmals durch Desilierung der entspr. Tris-(trimethylsilyl-äthinyl)-tris-(trimethylsilyl)-benzole mit KNH₂ in flüssigem Ammoniak erhalten [1]. Das symmetrische Triäthinyl-benzol (I) war nun auch auf dem Wege III → I leicht zugänglich.



Die Chlorierung der Ketogruppen in 1,3,5-Triacetyl-benzol [2] gelang durch 16 h Röhren mit der berechneten Menge PCl₃ in PCl₃ als Lösungsmittel bei 40 °C. PCl₃ und gebildetes POCl₃ wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach der Hydrolyse in Benzol an einem Al₂O₃ chromatographiert. Benzol eluierte 1,3,5-Tris-(α -chlorvinyl)-benzol (II) als gelbes Öl; Ausb. 65 %. Aus Äthanol kristallisiert II in farblosen Nadeln vom Fp 36–38 °C, die im Vakuum ab 30 °C sublimieren und sich an der Luft langsam gelb färben.

II wurde durch siedende methanolische Kalilauge nicht verändert, konnte aber durch NaNH₂ in flüssigem Ammoniak in das stabile 1,3,5-Triäthinyl-benzol (I) überführt werden; Ausb. 60 %. I kristallisiert aus Äthanol in dünnen Nadeln, Fp 105–107 °C, die bei 50–60 °C sublimieren.

Eingegangen am 21. September 1962 [Z 350]

- [1] W. Hübel u. R. Merényi, Chem. Ber., im Druck.
- [2] Org. Synth. 27, 91 (1947); vgl. B. Paulis, Dissertation Universität Amsterdam 1956.

Reaktionen von N-Sulfinyl-Derivaten mit Carbonyl-Verbindungen

Von Prof. Dr.-Ing. G. Kresze und Dipl.-Ing. R. Albrecht

Organisch-chemisches Institut der TH. München

Wir fanden eine neue Reaktionsmöglichkeit [1] der organischen N-Sulfinylverbindungen: In einer formal einer Wittig-Reaktion analogen Umsetzung wird dabei Carbonylsauer-