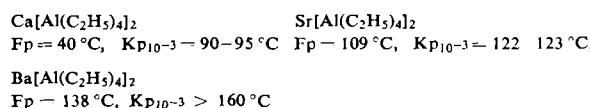


oder durch Destillation im Vakuum von der Komplexverbindung abgetrennt werden. Das Verfahren ist besonders zur Herstellung von reinem Kalium- und Lithium-aluminium-tetraäthyl geeignet.

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]

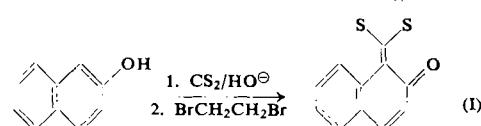
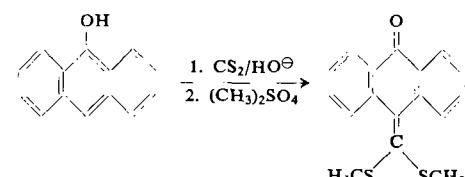
[1] Hersteller: BASF, Ludwigshafen/Rh.

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

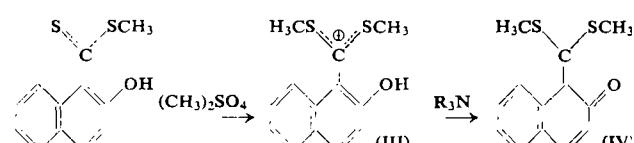
Alkalimetallsalze CH-acider Verbindungen lassen sich mit CS_2 zu Dialkalisalzen von Dithiocarbonsäuren umsetzen; deren Alkylierung liefert dann Ketenmercaptale [1]. Wir haben das Verfahren auf Phenole übertragen und ω,ω -Bis-(alkylmercapto)-chinonmethide erhalten.



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.