

Neuartiger Redoxtitrations-Automat

Von Dr. P. Boldt und Dr. H. Lackner [1]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Herrn Prof. Dr. Hans Brockmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Redoxpotentiale organischer Verbindungen stellen sich häufig sehr langsam ein und lassen sich mit den üblichen Titrationsautomaten nicht exakt bestimmen, da diese die Titrationslösung meist relativ schnell oder nach fest vorwählbaren, aber für die Gleichgewichtseinstellung oft nicht ausreichenden Zeitintervallen zugeben. Unser Redoxtitrations-Automat jedoch gibt neue Titrationsflüssigkeit immer erst dann zu, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Dies wird dadurch erreicht, daß der jeweilige Potentialwert gemessen, verstärkt und auf einem Kondensator des Steuergeräts gespeichert wird. Nach einer beliebig einstellbaren Zeit (Vergleichszeit) wird das Potential nochmals gemessen und auf einem zweiten Kondensator gespeichert. Darauf werden vom Steuergerät die beiden gespeicherten Potentialwerte verglichen. Sind die Werte verschieden, so ist das Gleichgewicht noch nicht erreicht und die Zugabe weiterer Titrationslösung wird gesperrt. Sind jedoch die Spannungen an den beiden Kondensatoren gleich, so ist das Gleichgewicht erreicht. In diesem Fall veranlaßt das Steuergerät einen Titrationschreiber zur Aufzeichnung eines Kurvenpunktes und die Kolbenbürette zur Abgabe einer bestimmten Menge Titrationsflüssigkeit.

Dieser Abfrage- und Regelvorgang wiederholt sich periodisch, bis die gesamte Titrationskurve aufgezeichnet ist. Dabei können die Einstellungszeiten für die einzelnen Gleichgewichtspotentiale sehr verschieden sein. Da sich außerdem die Empfindlichkeit des Steuergeräts verändern läßt, kann man auch die Normalpotentiale von Substanzen, deren Gleichgewichtspotentiale sich sehr langsam einstellen, automatisch bestimmen. So fanden wir zum Beispiel für das Redox-Normalpotential des 7-Hydroxy-actinomycins C_1 [2] – interessant im Zusammenhang mit der Bindung der Actinomycine an DNS [3] – +204 mV.

Tabelle 1. Redoxpotentiale einiger Verbindungen

Substanz	E_0 gemessen [a] [+ mV]		E_0 Literatur [+ mV]	
2,5-Dihydroxy-benzochinon	437	438	433	435 [b]
2-Hydroxy-naphthochinon	359	360	356	357 [b]
5-Hydroxy-naphthochinon	450	451	452	452 [b]
lin-Naphtindazol-4,9-chinon	154	155 [c]	154,1	154,8 [d]

[a] In 0,5 n HCl (50-proz. Äthanol), bezogen auf 1,4-Naphthochinon ($E_0 = +483,5$ mV).

[b] J. B. Conant u. L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 46, 1858 (1924), fanden einige mV-Abweichungen ihrer gemessenen von den berechneten Werten.

[c] Gemessen von Dr. T. Reschke.

[d] L. F. Fieser u. M. A. Peters, J. Amer. chem. Soc. 53, 4080 (1931), gemessen in 70-proz. Äthanol + 0,5 n HCl + 0,2 n LiCl.

Um die Reproduzierbarkeit zu bestimmen, haben wir einige Redoxpotentiale mehrmals gemessen (vgl. Tabelle 1). Die Fehlerbreite der Einzelmessung beträgt etwa ± 2 mV (ermittelt aus 10 Titrationen einer Verbindung). Der Zeitaufwand für eine Titration liegt zwischen 6 und 8 Stdn.

Eingegangen am 18. Juni 1963 [Z 572]

[1] Eine ausführliche Fassung erscheint in Chemie-Ing.-Techn. 35, Heft 10 (1963).

[2] H. Brockmann u. H. Peterssen-Borstel, unveröffentlicht; H. Peterssen-Borstel, Diplomarbeit, Göttingen 1961. Wir danken Herrn Dr. Werner Müller für die Überlassung der Substanz.

[3] W. Müller, Naturwissenschaften 49, 156 (1962).

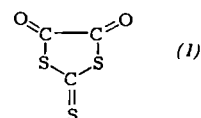
1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion

Von Dipl.-Chem. B. Krebs
und Priv.-Doz. Dr. G. Gattow

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Umsetzung äquimolekularer Mengen $SC(SH)_2$ [1] und Oxalylchlorid konnte erstmals das in schönen weinroten Nadeln kristallisierende 1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion (1) quantitativ erhalten werden.



Die verdünnte Lösung von $(COCl)_2$ in $CHCl_3$ wird bei $0^\circ C$ unter Feuchtigkeitsausschluß langsam zu einer Lösung von $SC(SH)_2$ in $CHCl_3$ getropft. (1) entsteht in glatter Reaktion unter sofortiger HCl-Entwicklung. Zur Beendigung der Reaktion wird 10 min auf $50^\circ C$ erhitzt. Nach Abdampfen des $CHCl_3$ wird (1) (Fp $66^\circ C$, Kp_2 $90^\circ C$, d_4^{25} 1,890) aus n-Hexan umkristallisiert. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck (N_2) zersetzt sich (1) oberhalb $100^\circ C$ in C, CO_2 , CO, COS und CS_2 .

In $CHCl_3$, CCl_4 , Benzol, Äther u. a. ist (1) leicht, in Paraffinen mäßig löslich. Polare Lösungsmittel wie Methanol und Äthanol zersetzen es leicht. Die Hydrolyse in Wasser führt zu Oxalsäure und Trithiokohlensäure ($\rightarrow H_2S + CS_2$) sowie zu gelben Polymerisationsprodukten. Auch an feuchter Luft hydrolysiert (1) innerhalb einiger Stunden vollständig.

Das sichtbare Spektrum (Lösungsmittel: CCl_4 , n-Hexan) zeigt eine schwache R-Doppelbande mit Maxima bei 522 und 540 m μ sowie eine starke K-Bande bei 417 m μ . IR-Spektrum (in CCl_4 und Nujol): Banden mit Absorptionsmaxima bei 1716 und 1724 (unvollständig aufgelöst, st), 1105 (st), 1000 (st), 958 (m), 800 (schw), 526 (m), 468 (schw) cm^{-1} .

Drehkristall-, Äquator-Weissenberg- und equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen ($Cu-K_\alpha$ -Strahlung) um [010] sowie Präzessions-Aufnahmen ($\mu = 30^\circ$, Mo- K_α -Strahlung) um [100] und [001] ergaben, daß (1) monoklin mit $Z = 8$ in der Raumgruppe $C_{2h}^4 - P$ 2/b oder $C_{2h}^5 - P$ 2₁/b kristallisiert. $a = 11,34 \pm 0,02$, $b = 5,220 \pm 0,01$, $c = 19,39 \pm 0,03$ Å, $\beta = 96^\circ 50' \pm 30'$. Röntgenographische Dichte 1,886.

Eingegangen am 15. Juli 1963 [Z 543]

[1] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 321, 143 (1963).

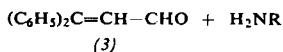
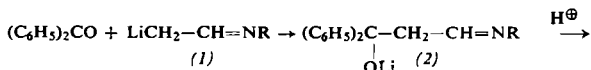
Über gezielte Aldolkondensation

Von Prof. Dr. G. Wittig, cand. chem. H. D. Frommelt
und cand. chem. P. Suchanek

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Bei der Aldoladdition zwischen einem Aldehyd und einem Keton war es unter üblichen Bedingungen bislang nicht möglich, diese Reaktion so zu steuern, daß sich die CH_2 -Gruppe des Aldehyds mit der Ketocarbonyl-Gruppe vereinigt, um in der Folgereaktion Wasser zum ungesättigten Aldehyd abzuspalten [1]. Aus ganz anderem Zusammenhang heraus [2] bot sich die Möglichkeit dazu. Wenn man nämlich als

Ausgangsverbindung statt des Aldehyds seine Schiffsche Base wählt und diese mit Lithium-diäthylamid in Äther metalliert, wird unter milden Bedingungen eine Selbstaddition vermieden, und die metallorganische Verbindung (1) läßt sich glatt an Benzophenon zu (2) anlagern. Die saure Hydrolyse von (2) führt in guter Ausbeute zum ungesättigten Aldehyd (3).



Als besonders geeignet und verallgemeinerungsfähig erwies sich die folgende Arbeitstechnik: Für die Herstellung der Schiffschen Basen wurde Cyclohexylamin verwendet und als Metallierungsmittel Lithium-diisopropylamid. Das in 92-proz. Ausbeute anfallende wohlkristallisierte Addukt (2) (Fp = 127–128 °C) ließ sich in 81-proz. Ausbeute (bez. auf Addukt) bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zum β -Phenyl-zimtaldehyd (3) (Fp = 45–46 °C) abwandeln.

Da die Aldoladdukte regelmäßig kristallisieren, kann die saure Hydrolyse zur ungesättigten Carbonyl-Verbindung kontrolliert geschehen. Tabelle 1 orientiert über die Ausbeuten bei anderen gezielten Aldolkondensationen (Molverhältnis aller Reaktanten 1:1).

Tabelle 1. Ausbeuten bei den Aldolkondensationen.

Komponenten	(2) Ausb. [%]	Fp [°C]	(3)
$(C_6H_5)_2CO + C_2H_5-CH=NR$	91	82–83	
$(C_6H_5)_2CO + CH_3-CH=CH-CH=NR$	22	156–157	
$C_6H_5-CHO + CH_3-CH=NR$	94	79–80	77 % Zimtaldehyd (Kp ₁₂ = 117–120 °C)
$C_6H_5-CO-CH_3 + CH_3-CH=NR$	80	60–61	65 % β -Phenyl- crotonaldehyd (Kp ₁₃ = 125–130 °C) + 22 % Methylstyrol
β -Jonon + $CH_3-CH=NR$	80	46–47	42 % β -Jonyliden- acetaldehyd (Kp ₁₀₋₃ = 115–120 °C)
Cyclohexanon	92	62–62,5	58 % Cyclohexyliden- acetaldehyd (Semi- carbazon, Fp = 208–209 °C)

Bei Umsetzung von (1) mit Halogeniden (Molverhältnis 1:1) erhielt man abgewandelte Schiffsche Basen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ausbeuten bei Halogenid-Umsetzungen.

Halogenid + (1)	Schiffsche Base	Kp [°C/12 Torr]	Ausb. [%]
CH ₃ I	CH ₃ -CH ₂ -CH=NR	62–63	51
C ₂ H ₅ I	C ₂ H ₅ -CH ₂ -CH=NR	80–82	69
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH=NR	98–100	60
C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH=NR [*]		

[*] Wird mit verd. HCl zu Dihydro-zimtaldehyd (Kp₁₃ = 102–104 °C; Ausb. 51 %) gespalten.

Eingegangen am 27. März 1963 [Z 583]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

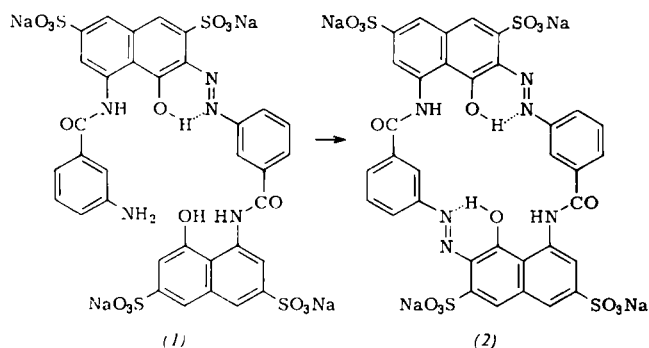
[1] Vgl. O. Bayer, *Houben-Weyl*, Bd. VII, Teil 1, S. 76 ff. (1954).
[2] G. Wittig, H.-J. Schmidt u. H. Renner, *Chem. Ber.* 95, 2377 (1962).

Ein makrocyclischer Azofarbstoff

Von Dipl.-Ing. J. Jarkovský und Dr. Z. J. Allan

Forschungsinstitut für organische Synthesen,
Pardubice-Rybitví, ČSSR

Wir fanden, daß sich ein cyclischer Azofarbstoff sogar in quantitativer Ausbeute bildet, wenn man Verbindungen mit geeigneten Längen der Gruppen und geeigneten Bindungswinkeln nach dem Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzip umsetzt. N-(3-Aminobenzoyl)-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure [1] wurde mit der gleichen, aber diazotierten Verbindung in wäßriger NaHCO₃-Lösung gekuppelt. Die Azoverbindung (1) wurde mit NaCl gefällt und durch Kristallisation (Aceton/Wasser 1:9) gereinigt. Ein Millimol (1) wurde diazotiert und innerhalb 1 h bei 10 °C zu einer Lösung von 1,06 g Na₂CO₃ in 0,5 l Wasser zuge tropft. Dem Papierchromatogramm nach (Isoamylalkohol/Pyridin/Ammoniak 5 % 1:1:1) entstand fast ausschließlich die cyclische Disazoverbindung (2) (mit R_F = 0,07; R_F für (1) ist ähnlich) und nur Spuren polymerer Farbstoffe (R_F ≈ 0). Nach Einengen der Lösung auf ein Zehntel wurde das Produkt mit NaCl gefällt und aus Wasser umkristallisiert. Wenn die zweite Kupplung in 50mal konzentrierter Lösung vorgenommen wird, sinkt die Ausbeute auf ca. 50 %; der Rest besteht aus Polymeren.



(2), rotbraune Nadeln (Tetrahydrat nach Trocknen bei 130 °C), löst sich in Wasser mit roter Farbe (Maxima bei 333 und 490 m μ). Bei der Hydrolyse von (2) mit 10-proz. Salzsäure werden eine oder beide NH-CO-Bindungen gespalten; es entstehen (3) bzw. (4). Bei der reduzierenden Spaltung mit Natriumdithionat bildet sich nur ein Produkt, die N¹-(3-Aminobenzoyl)-1,7-diamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure. Zum Unterschied von (1) reagiert (2) nicht mit Naphthalindiazonium-4-sulfosäure. (1), (3) und (4) sowie die polymeren Farbstoffe lösen sich mit bordeauxroter Farbe in Wasser.

Eingegangen am 19. August 1963 [Z 575]

[1] I. E. Balaban u. H. King, *J. chem. Soc. (London)* 1927, 3068

1.2.3.4-Dibenzo-cyclooctatetraen

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel, Dr. W. Frass und
Dipl.-Chem. J. Wolpers

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

1.2.3.4-Dibenzo-cyclooctatetraen (4) stellten wir erstmals aus trans-1.2.3.4-Dibenzo-cycloocta-1.3-dien-6.7-dicarbonsäure (1) [1] dar, die durch oxydative Bisdecarboxylierung mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Pyridin [2] zunächst in 1.2.3.4-Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien (2) umgewandelt wurde. Hydroxylierung von (2) mit Perameisensäure lieferte ein Gemisch von Glykolen, das hauptsächlich aus cis-1.2.3.4-Dibenzo-cycloocta-1.3-dien-6.7-diol (3), (Fp = 169–170 °C), be-