

Abb. 15. Quantitative Analyse eines synthetischen Gemisches der Substanzen I-V in 93 mm<sup>3</sup> Methanol. Eingespritzt 3 mm<sup>3</sup> der Lösung. 1 m lange Säule, 10 % Polyester auf Kieselgur, 226 °C, 212 cm<sup>3</sup> He/Minute. M = Methanol. Abszisse: Zeit [min].

		eingewogene Menge Gs [mg]	ausgewo- gene Flä- che unter der Kurve Gp [mg]	Gp/Gs
I	$\alpha$ -Methyl-N-acetyl- 3,4,6-trimethyl- glucosaminid	5,45	15,3	2,81
II	$\beta$ -Methyl-N-acetyl- 3,4,6-trimethyl- glucosaminid	2,12	6,1	2,88
III	$\alpha$ -Methyl-N-acetyl-3,6- dimethyl-4-acetyl- glucosaminid	5,43	15,2	2,80
IV	$\alpha$ -Methyl-N-acetyl-3,4- dimethyl-6-acetyl- glucosaminid	10,71	30,0	2,80
V	$\alpha$ -Methyl-N-acetyl-3,4- dimethyl-6-acetyl- galaktosaminid	7,70	20,5	2,67

Als geeignet erwiesen sich methylierte Methyl-N-acetyl-hexosaminide, deren eventuell noch freie OH-Gruppen acetyliert sind. Solche Verbindungen sind bei  $10^{-3}$  Torr zwischen 120 und 150 °C unzersetzt flüchtig und lassen sich aus permethylierten Oligo- und Polysacchariden leicht durch Methanolyse und anschließende Reacetylierung in Ausbeuten von ca. 80 % erhalten (bei der Methanolyse wird ein Teil der N-Acetylgruppen abgespalten). Die untersuchten Derivate des Glucosamins und Galaktosamins waren durch Schmelzpunkt, Analysen und Vergleich der IR-Spektren mit denen authentischer Derivate charakterisiert worden.

Zur Gaschromatographie verwendeten wir Säulen von 1 m Länge mit einer Füllung von 8 bis 10 % Butandiolbernsteinsäure-polyester [28] auf Kieselgur in einem Gaschromatographen Perkin-Elmer 116E. Das Kieselgur (E. Merck für Gaschromatographie) wurde vor dem Befegen mit der flüssigen Phase 3 Stunden bei 80°C mit 2 N NaOH gerührt, mit dest. Wasser neutral gewaschen, dann 3 Stunden mit konz. HCl bei 80°C gerührt und wieder gewaschen, bis der Ablauf frei von Cl<sup>-</sup>-Ionen war. Von dem bei 160°C getrockneten Kieselgur wurde die Fraktion mit 0,125 bis 0,175 mm Durchmesser ausgesiebt.

Wir arbeiteten bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C und Strömungsgeschwindigkeiten von 70 bis 220 cm<sup>3</sup> He/min. Die Retentionszeiten lagen zwischen 15 Minuten und 2 Stunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Abbildung 15 zeigt ein Trennbeispiel.

Eingegangen am 2. Juli 1962; ergänzt am 17. Dezember 1962 auf Grund des Vortrags von R. Kuhn „Problems of Methylation“ auf dem Internationalen Symposium über Kohlenhydratchemie in Birmingham, 16. Juli 1962 [vgl. Angew. Chem. 74, 786 (1962)]. Anhang eingegangen am 10. Juni 1963. [A 294]

ZUSCHRIFTEN

# Zur Frage der Zusammensetzung der aus Wolfram- bromid und Lithiumphenyl entstehenden metall- organischen Verbindung des Wolframs

Von Prof. Dr. Brigitte Sarry und Dipl.-Ing. M. Dettke

Anorganisch-Chemisches Institut  
der Technischen Universität Berlin

Wolframpentabromid gibt mit einer ätherischen Lithium-phenyl-Lösung eine metallorganische Verbindung, die von *W. Hanke* dargestellt und als



formuliert wurde [1]. Die Bestimmung des Lithiumgehaltes der Substanz erfolgte seinerzeit durch Solvolyse der Verbindung, Versetzen der Lösung mit überschüssiger Säure und Rücktitration der nicht verbrauchten H<sup>+</sup>-Ionen [2].

Wir haben nun bei direkter Titration der alkalischen Solvolyselösung mit Säure zwei pH-Sprünge festgestellt, von denen der erste nach Verbrauch von zwei Äquivalenten, der zweite nach Verbrauch eines dritten Äquivalents Säure auftritt. Deshalb bestimmten wir in der austitrierten Lösung das Lithium zusätzlich flammenphotometrisch und fanden dabei ein Atomverhältnis Li:W = 2:1. Die Neutralisation des durch Hydrolyse entstandenen LiOH verursacht demnach den ersten pH-Sprung. Bei einer Rücktitration erhält man naturgemäß nur die Summe der insgesamt verbrauchten H<sup>+</sup>-Ionen. Die nach der von Hanke angegebenen Vorschrift dargestellte Verbindung enthält also zwei Lithiumphenyl pro

Wolframatom. Da sie sich – wie Molekulargewichtsbestimmungen zeigen – ohne jede Dissoziation löst, wird sie am besten als



formuliert. Diese Formel steht mit dem Diamagnetismus in Einklang.

Eingegangen am 16. September 1963 [Z 581]

[1] H. Funk u. W. Hanke, Angew. Chem. 71, 408 (1959).

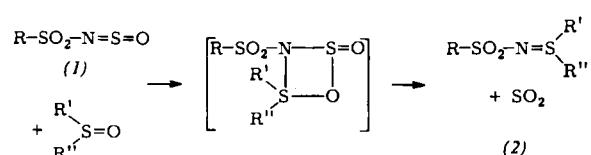
[2] W. Hanke, Dissertation Halle 1959; B. Sarry, Angew. Chem. 71, 776 (1959).

## Sulfimine aus Sulfoxiden mit N-Sulfinyl-sulfonamiden

Von Dr. Gerhard Schulz und Prof. Dr. G. Kraatz

Organisch-chemisches Institut der TH München

Wie Aldehyde und Formamide reagieren auch Sulfoxide mit N-Sulfinyl-sulfonamiden (1) nach Art einer Wittig-Reaktion; unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung werden N-Sulfonyl-sulfimine (2) gebildet.



Die Umsetzung verläuft bei aliphatischen Sulfoxiden besonders leicht, teilweise unter starker Erwärmung, wenn man die Komponenten in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol bei Raumtemperatur zusammengibt. Die entstandenen Sulfimine scheiden sich z. T. in kurzer Zeit kristallin ab. Bei aromatischen Sulfoxiden müssen die Komponenten in Benzol oder ohne Lösungsmittel mehrere Stunden auf 80 °C bzw. 100 °C erwärmt werden; die Reaktionsprodukte sind hier weniger rein und werden in geringerer Ausbeute erhalten.

Folgende N-Sulfonyl-sulfimine (2) wurden dargestellt:

R'	R''	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61	122–123
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-Tolyl	82	158–159
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Tolyl	83	144–145
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	—	CH <sub>3</sub>	50	101
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	—	p-Tolyl	58	135–136
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	46	124–126
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	38	91,5–92

Beim Erhitzen von Thioanisol-S-oxyd mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid ohne Lösungsmittel auf 100 °C wurde als einziges kristallines Produkt Methylen-bis-p-toluolsulfonamid isoliert. Dibenzylsulfoxid reagiert beim Kochen in Benzol weder mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid noch mit N-Sulfinyl-methansulfonamid. Beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 130 °C bildet sich in beiden Fällen Benzaldehyd. Unter den von uns untersuchten Bedingungen (mit und ohne Lösungsmittel und bei Temperaturen bis 100 °C) reagieren die Sulfoxide weder mit N-Sulfinyl-anilin noch mit N-Sulfinyl-p-nitroanilin.

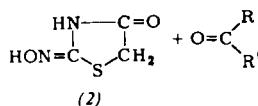
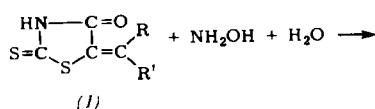
Eingegangen am 23. September 1963 [Z 585]

## Spaltung der C=C-Doppelbindung durch Hydroxylamin

Von Dr. Ernst Schmitt, Freiburg

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brg.

5-Substituierte Rhodanine reagieren je nach der Substitution unterschiedlich mit Hydroxylamin. Während 5-Benzyliden- und 5-Methylrhodanin bei der Reaktion mit NH<sub>2</sub>OH die entsprechend substituierten 2-Hydroximino-4-oxo-5-thiazolidine geben [1], kann bei 5-Alkylidenrhodaninen eine Spaltung der C=C-Doppelbindung beobachtet werden. Bei sechs der untersuchten Verbindungen (1): 5-Isopropyliden-, 5-Cyclohexyliden-, 5-Cyclopentyliden-, 5-(1-Methyl-1'-amylmethylen)-, 5-(1-Methyl-1'-isoamylmethylen)-, 5-(1-Methyl-1'-isobutylmethylen)- und 5-(1,1'-Diäthylmethylen)-rhodanin wurde nach Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Bariumcarbonat [2] in Alkohol/Wasser (5/1) 2-Hydroximino-4-oxothiazolidin (2) in Ausbeuten von 13 bis 39 % erhalten.



Die als zweites Spaltstück erwartete Carbonyl-Verbindung wurde bei der Cyclohexyliden- und der Methyl-1'-amylmethylen-Verbindung als Oxim bzw. Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen. Von den untersuchten 5-Alkylidenrhodaninen führt nur das 5-Cyclopentylidenrhodanin in normaler Re-

aktion zum 2-Hydroximino-4-oxo-5-cyclopentyliden-thiazolidin [Fp = 214–217 °C (Zers.)].

Eingegangen am 23. September 1963 [Z 586]

[1] N. M. Turkevich u. O. P. Melnichuk, Ukrain. Khim. Zhur. 16, No. 4, 459 (1950); C. A. 49, 1012 (1955).

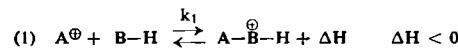
[2] E. Mameli u. L. Zorzi, Farmaco (Pavia) Ed. sci. 9, 691 (1954); C. A. 49, 6229 (1955).

## Wechselwirkung von Farbstoffkationen mit Lewis-Basen

Von Prof. Dr. G. Scheibe, Dipl.-Chem. G. Buttgeret und Dipl.-Chem. E. Daltrozzi

Physikalisch-chemisches Institut der TH München

Lewis-Basen B–H bilden mit Farbstoffkationen A<sup>⊕</sup> reversibel stöchiometrische Addukte A–B–H [1]:



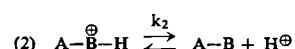
Dabei verschwindet im Absorptionsspektrum – wegen Unterbrechung des chromophoren Systems – die langwellige Bande (isosbest. Punkte!) [2]. Reaktion (1) benötigt eine meßbare Aktivierungsenergie; die Gleichgewichte sind temperatur- und konzentrationsabhängig.

Während geringe Amin-Zsätze zum Farbstoff in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzonitril, Aceton und Acetonitril zum Verschwinden der langwelligen Banden genügen, sind bei Lewis-Basen, wie Dimethylsulfoxid, Wasser und Alkoholen, erst bei Verwendung der Base als Lösungsmittel (großer Überschuß!) größere Veränderungen zu beobachten. Dies zeigt Tab. 1 für Michlers Hydrolblau.

Tabelle 1. Lage und Extinktion des 0 → 0-Übergangs der Farbbande von Michlers Hydrolblau-perchlorat bei 20 °C.

Lsgm.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O
$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$	165	165	164	18	11
$\tilde{\nu}_{\text{max}} \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	16,1	16,4	16,5	16,5	16,5
$cA^{\oplus} \cdot 10^{-5} [\text{Mol/l}]$	unabhängig		820	8,2	9,0
				1,8	

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (1) sind ein Maß für die Adduktbildung. Die Reaktivität der Basen sinkt in der für alle untersuchten Farbstoffe gleichen Reihenfolge: Piperidin, Pyrrolidin, Diäthylamin, N-Methylpiperidin > Diäthanolamin > Pyridin > Wasser > Äthanol > Dimethylsulfoxid. Für die Acceptorfähigkeit der Farbstoffe gilt die Reihenfolge: Diphenylmethanfarbstoffe (Michlers Hydrolblau) > Triphenylmethanfarbstoffe (Kristallviolett) > Chinocyanine (Pseudoisocyanine, Chinolinrot) > offenkettige Cyanine > Pyridochinocyanine > Pyridocyanine. Enthält die Base B–H am bindenden Heteroatom ein Proton, so schließt sich an (1) ein Gleichgewicht (2) an (Nachweis beider Stufen durch potentiometrische pH-Bestimmung).



Durch Ausschütteln mit unpolaren Lösungsmitteln lassen sich die Produkte A–B isolieren: Michlers Hydrolblau(MH)-Ammonia (Fp = 174 °C), MH-Piperidin (Fp = 156,5 °C), MH-Pyrrolidin (Fp = 139 °C), MH-Imidazol (Fp = 125 bis 126 °C), MH-Diäthylamin (Fp = 114–115 °C), MH-Methanol (Fp = 67–69 °C), MH-Wasser (identisch mit der Carbinolbase) (Fp = 100–101 °C). Die Beständigkeit der Addukte steigt mit der Reaktivität der Partner.

Die UV-Absorptionsspektren von A–B–H und A–B sind weitgehend unabhängig von der angelagerten Base und ent-