

hat und somit ist zumindest die beschleunigte Vulkanisation keine Radikalreaktion.

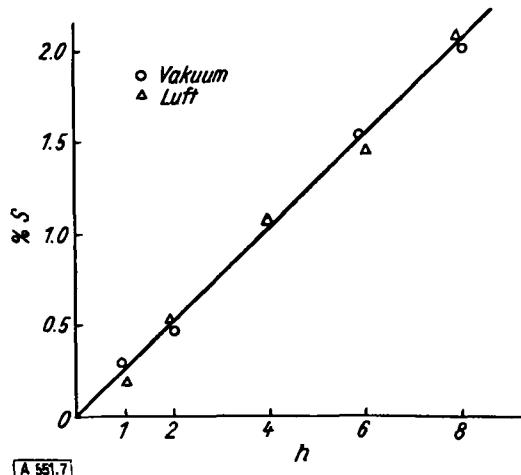


Bild 7

Vulkanisation im Vakuum und in Luft. Beziehung zwischen gebundenem Schwefel und Vulkanisationszeit (Vulkanisation bei 70 °C; Beschleuniger $[(C_6H_5)_2NCSS]_2Zn$)

Zusammenfassung

Bei der Schwefelvulkanisation sprechen viele Argumente zugunsten von zwei Sätzen: 1.) Bei der Einwirkung des Schwefels auf Kautschuk, eventuell unter Einfluß eines Beschleunigers, werden intermolekulare Schwefelbrücken und intramolekulare cyclische Schwefelbindungen gebildet. 2.) Die intermolekularen Schwefelbrücken sind nicht stabil, sondern können sich z. B. bei höherer Temperatur in cyclische Bindungen umwandeln.

Als Beweis wurden angeführt:

- zugunsten der Brückebildung: Man kann Kautschuk mit Dithiosäuren vulkanisieren;
- Schwefel ist in zweierlei Weise gebunden. Man kann mit Piperidin den vulkanisierten Kautschuk löslich machen, wobei nur ein Teil des Schwefels, d. h. nur der Brückenschwefel verschwindet;
- der Brückenschwefel kann sich in cyclischen Schwefel umwandeln. Durch Erhitzen in Abwesenheit von Sauerstoff kann man vulkanisierten Kautschuk selbst bei 100 °C in Xylool lösen.

Eingeg. am 17. Dezember 1953 [A 551]

Analytisch-technische Untersuchungen

Konduktometrische Sulfat-Bestimmung

Von Dr.-Ing. F. SPILLNER und Dipl.-Chem. U. VOIGT,

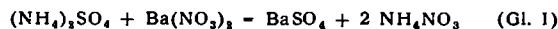
Gewerkschaft Victor, Castrop-Rauxel

Die konduktometrische Titration ließ sich zum Sulfat-Schnellbestimmungsverfahren ausarbeiten. Eine Sulfat-Analyse ist damit in ca. 3 min möglich und nach der „Überpunktmetode“ ohne Zeichen- oder Rechenarbeit auswertbar. Die Methodik läßt sich auf andere Ionen übertragen.

1.) Allgemeiner Teil

Die gravimetrische Sulfat-Bestimmung ist für Kontroll- und Serienanalysen wenig geeignet. Es sind zwar eine Reihe von Methoden bekannt, um Sulfate mit Farbindikatoren¹⁾ zu titrieren, doch treten die Umschlagspunkte nicht scharf hervor. Die Ampère-Methode²⁾ dürfte in der Handhabung schwieriger und im Zeitbedarf dem nachstehenden Verfahren nicht überlegen sein.

Die theoretischen Grundlagen und die Arbeitsmethoden der konduktometrischen Maßanalyse sind in der Literatur wiederholt zusammengefaßt worden³⁾. Für die Ausarbeitung des Schnellverfahrens diente eine Ammoniumsulfat-Stammlösung, die mit einer Bariumnitrat-Lösung titriert wurde.



Beim Durchlaufen der Reaktionsgeraden⁴⁾ werden die Sulfat-Ionen durch Nitrat-Ionen ersetzt; das ausgefällte Bariumsulfat beteiligt sich nicht an der Stromleitung und bleibt daher ohne Einfluß. Die Leitfähigkeit ändert sich also vom Anfangs- bis zum Äquivalenzpunkt nur in dem Maße, wie die Äquivalentleitfähigkeiten⁵⁾ (s. Bild 1) der ausgetauschten Ionen voneinander bei der jeweils vorlie-

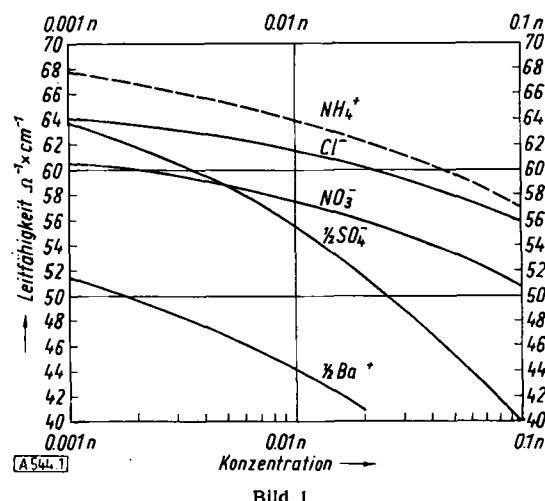


Bild 1

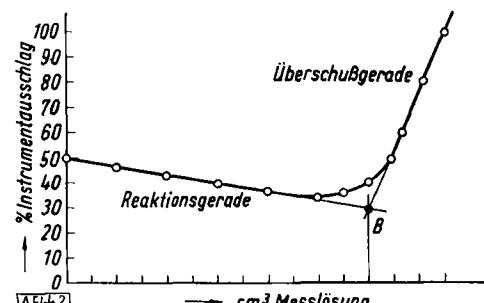


Bild 2

¹⁾ Belcher u. Goulsen, Ind. Chemist. Manufacturer 27, 295 [1951]. Treadwell: Lehrb. analyt. Chem. II, S. 622 u. 624; Deuticke Verlag Leipzig und Wien 1937.

²⁾ M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden. W. de Gruyter & Co., Berlin W. [1935].

³⁾ Jander u. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse, F. Enke Verlag, Stuttgart [1945]. Berl.-Lunge: Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Band 1 [1931].

⁴⁾ Jander u. Pfundt³⁾: S. 26.

⁵⁾ J. D'Ans u. E. Lax: Taschenbuch S. 1236, Springer-Verlag Berlin [1943]. Landolt-Börnstein: 5. Aufl. Eg. Bd. IIIc 2059 [1936].

genden Konzentration abweichen. Sobald alle Sulfat-Ionen ausgefällt sind und dann der Äquivalenzpunkt überschritten wird, erhöhen die überschüssigen Barium- und Nitrat-Ionen die Leitfähigkeit deutlich (s. Bild 2). Da Bariumsulfat nicht absolut unlöslich ist und zudem nicht momentan auskristallisiert, geht die Reaktionsgerade ohne scharfen Knick in die Überschußgerade über. Die genaue Lage des Äquivalenzpunktes ermittelt man meist graphisch.

2.) Überpunktmethode

Für wissenschaftliche Einzeluntersuchungen dürfte die graphische Auswertung (s. Bild 2) stets am Platze sein. Für Serienanalysen wurde eine bequemere Methode entwickelt, die keine Zeichen- oder Rechenarbeit⁶) erfordert, jedoch an einige leicht erfüllbare Voraussetzungen geknüpft ist.

Durch geeignete Wahl der Konzentrationen der Ammoniumsulfat- und Bariumnitrat-Lösung kann erreicht werden, daß die Reaktionsgerade praktisch horizontal bis zum Äquivalenzpunkt verläuft (s. Bild 3) und sich ein Leitfähigkeitsanstieg erst nach dessen Überschreitung bemerkbar macht. Wird die Empfindlichkeit der Mebanordnung

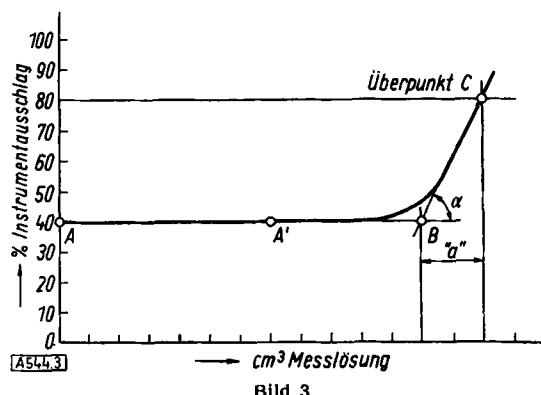


Bild 3

konstant gehalten, dann ist die Überschußgerade stets unter demselben Winkel α geneigt. Stellt man ferner den Anfangspunkt A auf einen bestimmten, mäßigen Ausschlag des Meßinstruments ein und titriert stets bis zu einem festgelegten höheren Ausschlag C auf der Überschußgeraden — er sei „Überpunkt“ genannt — dann stellt C gewissermaßen den Endpunkt der Titration dar. Von dem Verbrauch an Meßflüssigkeit braucht nur ein konstanter Betrag „a“ abgezogen werden, um den Reagenzverbrauch für den Äquivalenzpunkt B zu errechnen. Man kann somit den Punkt C mit dem Umschlagpunkt eines Indikators vergleichen.

a) Reaktionsgerade

Mit Hilfe der Äquivalentleitfähigkeiten (s. Bild 1) der beteiligten Ionen lassen sich die Konzentrationen der Probe- und Meßlösung so aufeinander abstimmen, daß die erwünschte Konstanz der Leitfähigkeit vom Anfangs- bis zum Äquivalenzpunkt während der Messung hinreichend genau gewährleistet ist.

Es sei eine $0,02\text{n}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung als Probelösung angenommen. Während man bei Berechnungen für konduktometrische Titrationen meistens die Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung heranzieht, ist es bei der „Überpunktmethode“ unbedingt erforderlich, die tatsächlichen Konzentrationen (s. Bild 1) in Rechnung zu setzen:

$$\text{LF-Anfang: } \begin{array}{llll} 1,0 \text{ NH}_4^+ & 0,02 \text{ n} & L_K = & 61,9 \text{ } \Omega^{-1} \\ 0,5 \text{ } \frac{\text{SO}_4^{2-}}{2} & 0,02 \text{ n} & L_A = & 51,5 \text{ } \Omega^{-1} \\ & & & 113,4 \text{ } \Omega^{-1} \end{array}$$

LF-Äqui.: $1,0 \text{ NH}_4^+$ 0,02 n $L_K = 61,9 \Omega^{-1}$
 (unkorrig.) $1,0 \text{ NO}_3^-$ 0,02 n $L_A = 56,1 \Omega^{-1}$
 $\underline{118,0 \Omega^{-1}}$

⁶⁾ Mika, Z. analyt. Chem. 98, 3 [1934].

Durch die etwas größere Leitfähigkeit der Nitrat-Ionen gegenüber den ursprünglichen Sulfat-Ionen ist in der Berechnung die Leitfähigkeit von $113,4 \Omega^{-1}$ auf $118,0 \Omega^{-1}$ angestiegen, d. h. um 4,0 %. Mit der Meßlösung wird jedoch neben den bereits berücksichtigten Ionen auch Wasser in die Probelösung eingetragen, wodurch die Probelösung verdünnt und die Leitfähigkeit herabgesetzt wird. Beträgt diese Wassermenge 4 % der Probelösung, dann hebt der Verdünnungseffekt mit hinreichender Genauigkeit den Leitfähigkeits-Anstieg durch den Ionenaustausch auf.

$$\text{Volumenkorrektur: } \frac{118,0 \Omega^{-1}}{1,040} = \underline{\underline{113,3 \Omega^{-1}}}$$

Die Konstanz der Leitfähigkeit vom Anfangs- bis zum Äquivalenzpunkt ist somit bei einer 0,02 n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung hinreichend erfüllt, wenn die Meßlösung ca. 25 mal konzentrierter als die Probelösung ist. 500 cm^3 einer 0,02 n Probelösung können also mit 20 cm^3 einer 0,05 n $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach der „Überpunktmethode“ titriert werden. Man kann selbstverständlich auch kleinere Flüssigkeitsmengen wählen und das Verfahren als Mikromethode betreiben (s. u.).

Um kleine Unstimmigkeiten im horizontalen Teil der Titrationskurve auszuschalten, empfiehlt es sich, nach Zugabe etwa der Hälfte der Meßflüssigkeit (s. Punkt A' in Bild 3) die Meßbrücke nachzuregulieren, obwohl eine geringfügige Abweichung keinen nennenswerten Einfluß ausübt.

b) Überschußgerade

Für den Überpunkt C auf der Überschußgeraden (s. Bild 3) sei ein Mehrverbrauch von 10% Meßlösung gegenüber dem Äquivalenzpunkt angenommen; im gewählten Beispiel wären es $2,0 \text{ cm}^3$. Die Rechnung ergibt einen Anstieg der Leitfähigkeit von $113,3 \Omega^{-1}$ im Äquivalenzpunkt auf $123,0 \Omega^{-1}$ für den Überpunkt. Leitfähigkeitsänderungen von $9,7 \Omega^{-1}$ bzw. 8% stellen keine sehr hohen Anforderungen an die Empfindlichkeit der Meßanordnung, wohl an die Konstanz der Meßspannung. Die Empfindlichkeit darf sogar nur so hoch bemessen werden, daß der Überpunkt C außerhalb des gekrümmten Teiles der Titrationskurve zu liegen kommt.

Den Betrag „a“ ermittelt man zu Beginn zweckmäßig durch graphische Auswertung der vollständigen Titrationskurve und reguliert dabei die Meßspannung so ein, daß sich ein Mehrverbrauch von etwa 10% an Meßlösung für „a“ ergibt. Bei Serienanalysen kann „a“ durch Titrieren einer bekannten Stammlösung von Zeit zu Zeit leicht nachkontrolliert bzw. korrigiert werden.

c) Anwendungsgebiet der Überpunktmethode

Bei Betriebs-Kontrollanalysen sind zumeist die Voraussetzungen für die „Überpunktmetode“ besonders leicht zu erfüllen, weil derartige Analysen um einen bestimmten Sollwert streuen und damit die Salzkonzentrationen in der Probelösung nicht stark voneinander abweichen. Als Beispiel sei die Ermittlung des Sulfat-Anteiles in einem technischen Ammonsulfatsalpeter erwähnt. Wenn bei Einzelanalysen die genaue Abstimmung der Konzentrationen der Meßlösung auf die Probelösung nicht möglich ist, dann bietet eine ungefähre Anpassung immerhin den großen Vorteil, daß die volle Empfindlichkeit der Meßanordnung ausgenutzt werden kann, ohne sich der Gefahr auszusetzen, während der Analyse den Meßbereich des Anzeigegerätes zu überschreiten.

Die „Überpunktmethode“ lässt sich ganz allgemein — wie oben abgeleitet — dann anwenden, wenn:

Leitfähigkeit am Anfang < Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt ist und durch das eingebrachte Verdünnungswasser der Meßlösung beide Leitfähigkeitswerte gleichgestellt werden.

Sind diese Voraussetzungen nicht unmittelbar geboten, so können sie durch Rücktitrieren oder durch Zusatz von Leitsalzen zur Meßlösung herbeigeführt werden. Wenn das Austausch-Ion eine zu geringfügige Erhöhung der Leitfähigkeit herbeiführt oder gar eine Verringerung, dann müssen Leitsalze zur Meßlösung zugesetzt werden, um die Methode anwenden zu können.

Beispiel: Eine etwa 0,004 n Ammonsulfat-Lösung soll mit Bariumnitrat-Lösung titriert werden. In diesem Konzentrationsbereich haben die Sulfat-Ionen eine etwas höhere Leitfähigkeit als die Nitrat-Ionen. Die Reaktionsgerade sinkt daher; das eingebrachte Verdünnungswasser vergrößert den Neigungswinkel zusätzlich. Fügt man der Meßlösung (0,08 n $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) Ammoniumnitrat zu, dann verläuft die Reaktionsgerade, wie Bild 4 zeigt, horizontal. Die Rechnung ergibt, daß der Zusatz an NH_4NO_3 auf den $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Anteil bezogen 5,5 Mol % zu betragen hat.

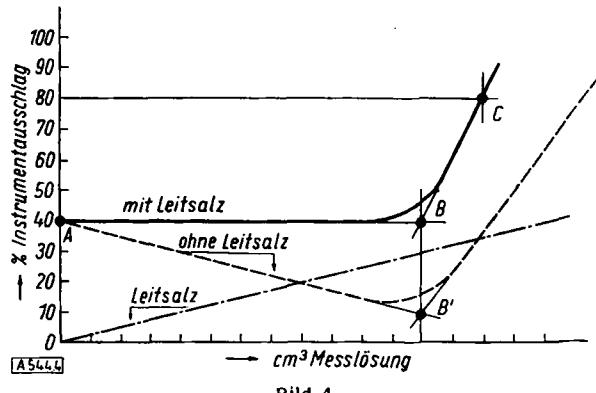


Bild 4

3.) Meßanordnung und Elektroden

Die Meßanordnung weist einige Besonderheiten auf. Sowohl die Anodenspannung als auch die Spannung des Tongenerators sind durch Glühlampen stabilisiert, um eine konstante Meßspannung zu erhalten. Die Meßfrequenz betrug etwa 10000 Hz, die Meßspannung regelbar 1–4 Volt. Man kann auf eine Platinierung der Elektroden auch bei gotleitenden Elektrolyten verzichten, wenn die Meßfrequenz sehr hoch gewählt wird⁷⁾. Wie auch sonst bei Fällungsanalysen überziehen sich die Elektroden leicht mit Salzkrusten, die sich meist nur durch Abwischen mit Filterpapier entfernen lassen.

Der in der Meßbrücke (Bild 5) vorgesehene Kondensator liegt in Reihe und trägt dazu bei, mit blanken Elektroden ein „gutes Minimum“ zu erhalten, da die an den Elektroden auftretenden Phasenverschiebungen durch diesen Kondensator ausgeglichen werden. Seine Größe ist durch Ausprobieren zu ermitteln.

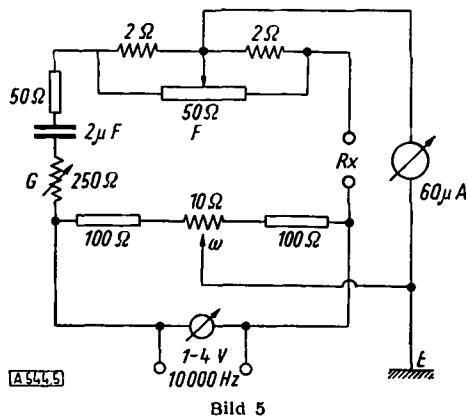


Bild 5

Bei den beschriebenen Versuchen lag der günstigste Wert bei 2 μF . Die an den Elektroden auftretenden elektrochemischen Prozesse wirken sich nämlich bei Wechselstrom so aus, als wären die Elektroden Kondensatoren, die auch in Reihe zum Ohmschen

⁷⁾ Jones u. Bradshaw, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1780 [1933]. Garman, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 8, 146 [1936]. Kital, South African Ind. Chemist. 3, 112 [1937]. Weiner u. Koller, Z. analyt. Chem. 136, 241 [1952].

Widerstand des Elektrolyten liegen⁸⁾). Als Elektroden dienten zwei blanke Platindrähte von 0,8 mm Durchmesser und 30 mm Länge, die in 25 mm Abstand in einem Elektrodenhalter aus Plexiglas angeordnet standen.

Um das Anzeigegerät nicht zu gefährden, wenn das Becherglas zur Erneuerung der Probelösung unter den Elektroden weggenommen wird, öffnet sich automatisch ein Doppelschalter, der Meßstrom und Rührmotor abschaltet.

4.) Bariumsulfat-Fällung

Die „klassische“ gravimetrische Sulfat-Bestimmung schreibt die Fällung in der Siedehitze vor; viele Autoren⁹⁾ führten daher die konduktometrische Analyse ebenfalls in der Wärme aus. Da sich aber die Leitfähigkeit einer Lösung um ca. 2 %/°C ändert, sind bei der Überpunktmetode größere Temperaturschwankungen als $\pm 1^\circ$ untragbar. Bei 80–100 °C müßte unbedingt im Thermostaten gearbeitet werden. Erfreulicherweise kommt man ohne Thermostat aus, wenn man bei Zimmertemperatur mit „raumtemperierte“ Flüssigkeiten und nicht zu kleinen Flüssigkeitsmengen arbeitet. Die Probelösung betrug daher bei den beschriebenen Versuchen zumeist ca. 500 cm³ und die Bürette faßte 50 cm³. Eine günstige Bariumsulfat-Fällung ist auch bei Raumtemperatur durchaus in 2–3 min möglich, wenn man stetig unter starkem Rühren fällt. Ein Wechselstrommotor¹⁰⁾ trieb mit 500 Touren direkt einen Propellerrührer an. Zur stetigen Zugabe des Fällungsmittels wurde mit einem Gummischlauch an der Bürette ein Kapillarrohr befestigt, das so bemessen war, daß die Meßlösung bei offenem Hahn kontinuierlich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Probelösung in 2–3 min zufließt (der Niederschlag ist so grob, daß er sich filtrieren läßt und gravimetrisch richtige Werte ergibt). Erst kurz vor dem Überpunkt C wurde der Hahn der Bürette geschlossen und dann der „Überpunkt“ wie bei einer normalen Titration genau eingestellt. Es ist zweckmäßig, vor Beginn der Titration ca. 1 g BaSO_4 (DAB 6) zur Probelösung zuzugeben¹¹⁾, um besonders zu Beginn der Titration Übersättigungserscheinungen zu verhindern. Je verdünnter die Probelösung ist, desto notwendiger ist der Zusatz an festem BaSO_4 . Da sich geringfügige Übersättigungen nicht völlig vermeiden lassen, darf man sich durch kleine, unruhige Bewegungen des Anzeigegerätes bis zum Äquivalenzpunkt nicht irritieren lassen. Ist der Äquivalenzpunkt überschritten, so folgt die Einstellung des Instrumentes praktisch momentan und nur dieser Teil des Titrationsverlaufes ist von Bedeutung.

5.) Praktischer Teil

1.) Ammonsulfat mit Bariumnitrat titriert:

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung: 1 cm³ = 33,01 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Probe: 656 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 500 cm³ Wasser (ca. 0,02 n). Theoret. Bedarf an Meßlösung: 19,87 cm³.

a) graphisch ausgewertet:

Verbrauch an $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in 5 Parallelmessungen:

20,0 19,9 19,9 20,0 20,0 cm³ $\varnothing = 19,96$ cm³

b) Überpunktmetode:

19,9 20,0 19,9 19,9 20,0 cm³ $\varnothing = 19,94$ cm³

2.) Ammonsulfat mit BaCl_2 titriert:

Weder der errechnete Verlauf der Reaktionsgeraden stimmte, noch die Analyse bei graphischer Auswertung. Es wurden Minuswerte bis zu mehreren % gefunden (s. unten).

⁸⁾ Ehrhardt, Chem. Fabrik 9, 509 [1936]. Acree, Bennett, Gray u. Goldberg, J. Physic. Chem. 42, 871 [1938]. Cruse, diese Ztschr. 65, 233 [1953]. Eucken-Jakob: Der Chemie-Ingenieur, Akadem. Verlagsges. Leipzig [1933], Bd. II/4 S. 265 u. f.

⁹⁾ Jander u. Pfundt¹²⁾: S. 77–84.

¹⁰⁾ Hersteller: Fa. Pabst & Pohl, Hagen.

¹¹⁾ v. Suchtelen, Itano u. Freak, J. Chem. Soc. 115, 55 [1919].

3.) Ammonsulfatsalpeter:

Sowohl die Titration mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als auch überraschenderweise mit BaCl_2 ergaben nach beiden Methoden richtige Werte. Die Annahme, daß die Anwesenheit von Nitrat-Ionen erforderlich sei, wenn $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit BaCl_2 titriert werden soll, bestätigte sich im nächsten Versuch.

4.) Ammonsulfat in Gegenwart von NH_4NO_3 mit BaCl_2 titriert.

Zum $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurden steigende Mengen NH_4NO_3 gesetzt. Bei 10 Gew.% erhält man bereits richtige Werte. Die Einwaage betrug 659,5 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Zusatz an NH_4NO_3 : 0,0 2,5 5,0 10,0 20,0 30,0 %
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefunden: 645 651 655 660 661 660 mg

Statt das NH_4NO_3 zur Probelösung zu geben, kann man es auch der Meßlösung zusetzen. Besonders bei niedrigen Ammonsulfat-Konzentrationen, wenn man sowieso mit Leitsalzen arbeiten muß, ist die letztere Methode angebracht. Bei Mikrosulfatbestimmungen nach der Trübungs-Methode treten ähnliche Effekte auf¹²⁾.

5.) Kaliumsulfat mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und BaCl_2 titriert.

Die Reaktionsgerade verläuft entgegen der Berechnung mit etwas Gefälle. Gleicht man diese Abweichung empirisch durch Zusatz eines Leitsalzes oder Wahl der Konzentrationen der

¹²⁾ R. Wickbold, diese Ztschr. 65, 159 [1953].

Meß- und Probelösung aus, dann ergeben beide Methoden im untersuchten Bereich von 0,004–0,02 n K_2SO_4 stöchiometrisch richtige Werte.

6.) Magnesiumsulfat:

Sowohl mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als besonders mit BaCl_2 titriert ergibt MgSO_4 stark gekrümmte „Reaktionsgeraden“. Die Meßpunkte stellen sich nur sehr langsam ein. Setzt man der Probelösung mindestens äquimolare Mengen NH_4NO_3 zu, dann kann nach der Überpunktmetode gearbeitet werden und die Werte sind stöchiometrisch richtig.

7.) Aluminium- und Eisensulfat:

Weder ein Zusatz von NH_4NO_3 noch ein Ansäuern der Lösung mit HNO_3 führte zu befriedigenden Resultaten.

Um die Anwendungsmöglichkeiten auch bei anderen Ionen zu untersuchen, wurden KCl - und KBr -Lösungen mit AgNO_3 und Zinksulfat mit NaOH titriert. Die Rechnung stimmte genauestens mit dem Kurvenverlauf überein; die Analysenergebnisse waren sehr gut. Man darf sagen, daß die Sulfat-Bestimmungen daran gemessen ein hartes Prüfverfahren für die „Überpunktmetode“ dargestellt haben.

Eingeg. am 4. Januar 1954 [A 544]

Zuschriften

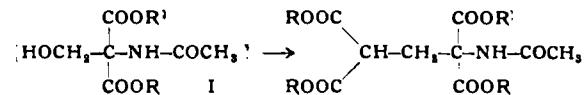
Synthese von Glutaminsäure durch Kondensation von Malonester, Formaldehyd und Acetamino-malonester¹⁾

Von Doz. Dr. H. HELLMANN und Dipl.-Chem. F. LINGENS
 Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Es wurde eine Glutaminsäure-Synthese beschrieben¹⁾, welche in einer Kondensation von Malonester und Piperidinomethylformamino-malonester besteht.

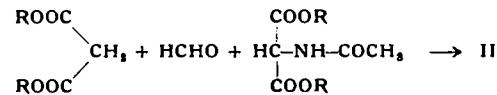
Sie läuft auf eine C-Alkylierung des Formamino-malonesters durch eine tert. Mannich-Base des Malonesters bzw. auf eine Michael-Addition des Formamino-malonesters an Methylen-monomalonester hinaus^{2, 3)}. Die Michael-Addition von Acylamino-malonestern an Methylen-monomalonester ist unter der katalytischen Wirkung von NaOH (nicht von Piperidin) möglich. In früheren Synthesen wurde Acylamino-malonester bzw. -cyanessigerester bereits an Acrylsäureester⁴⁾, Acrylnitril⁵⁾ und Acrolein⁶⁾ nach Michael addiert.

Ebenso wie die Mannich-Basen der Acylamino-malonester lassen sich auch deren Formaldehyd-Addukte zur Glutaminsäure-Synthese verwenden. Wenn Oxymethylen-acetamino-malonester (I) unter gleichen Bedingungen wie die Esterbasen mit Malonester umgesetzt wird, so entsteht ebenfalls Methylen-monomalester-acetamino-malonester. Die Verwendung von Oxymethylen-acetamino-malonester zur Glutaminsäure-Synthese bietet jedoch keine Vorteile gegenüber derjenigen der Esterbasen, da diese leichter und mit besserer Ausbeute rein darstellbar sind.



sonanzstabilisiertes Carbenium-Ion mit Fähigkeit zur C-Alkylierung intermediär entstehen. Diese Behauptung wird gestützt durch die Tatsache, daß Oxymethylen-acetamino-malonester sich nicht mit Acetamino-malonester zu Methylen-bis-acetamino-malonester umsetzt. Sie gibt die Erklärung für die gute Ausbeute bei der Serin-Synthese von King⁷⁾, in welcher Formaldehyd unter der katalytischen Wirkung von NaOH an Acetamino-malonester addiert und der entstehende Oxymethylen-acetamino-malonester zu Serin hydrolysiert und decarboxyliert wird. Die Vermutung, daß auch zwischen Oxymethylen-acetamino-malonester und Malonester in erster Stufe ein Austausch der Oxymethylen-Gruppe eintritt, wird gestützt durch den Befund, daß Umsetzung von Oxymethylen-acetamino-malonester mit Dimedon, dem bekannten Reagenz für den Formaldehyd-Nachweis, unter gleichen Bedingungen zur Bildung von Methylen-bis-dimedon führt.

Da Formaldehyd aus dem Gemisch von Malonester und Acetamino-malonester vorzugsweise mit dem unsubstituierten Malonester reagiert, und da der aus Formaldehyd und Malonester darstellbare Methylen-monomalonester Acetamino-malonester nach Michael addiert, sollte ein Gemisch von Malonester, Formaldehyd und Acetamino-malonester unter Bildung von Methylen-malonester-acetamino-malonester (II) reagieren. Versuche haben dies bestätigt. Die besten Ausbeuten (ca. 80 %) werden erzielt, wenn man Paraformaldehyd und Malonester mit



50 proz. Überschuß gegenüber Acetamino-malonester verwendet und das Gemisch 5 h in Gegenwart katalytischer Mengen NaOH in Xylol bei 100 °C gehalten wird. Im Gegensatz zu unserer früher beschriebenen Glutaminsäure-Synthese aus Piperidinomethyl-formamino-malonester haben wir hier das Kondensationsprodukt (II) isoliert. Methylen-malonester-acetamino-malonester ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}$, ber. C 52,30, H 7,10, N 3,51, gef. C 52,16, H 7,08, N 3,54) kristallisiert aus wässrigem Methanol in farblosen Nadeln, welche bei 58 °C schmelzen. Er ist identisch mit dem kristallisierten Kondensationsprodukt aus Malonester und Piperidinomethyl-acetamino-malonester. Durch 8-stündiges Kochen mit konz. HCl läßt sich der Tetracarbonsäureester praktisch quantitativ zu Glutaminsäure verseifen und decarboxylieren; das Hydrolysat ist nahezu farblos. Die Gesamtausbeute an Glutaminsäure-hydrochlorid beträgt im 0,02 m Ansatz 75 % der Theorie, bezogen auf Acetamino-malonester.

Eingeg. am 19. Februar 1954 [Z 101]

¹⁾ 8. Mitteilung von „Synthesen mit tert. Mannich-Basen“; vgl. 4., 6. u. 7. Mitteilung unter^{2, 3)}.

²⁾ H. Hellmann u. E. Brendle, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 235 [1951].

³⁾ H. Hellmann, G. Hallmann u. F. Lingens, Chem. Ber. 86, 1346 [1953].

⁴⁾ H. Hellmann, diese Ztschr. 65, 473 [1953].

⁵⁾ C. S. Marvel u. M. P. Stoddard, J. org. Chem. 3, 198 [1938]; H. R. Snyder, J. F. Shekleton u. C. D. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 67, 310 [1945].

⁶⁾ N. F. Albertson u. S. Archer, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2043 [1945].

⁷⁾ D. T. Warner u. O. A. Moe, ebenda 70, 1151 [1948].

⁷⁾ A. J. King, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2738 [1947].