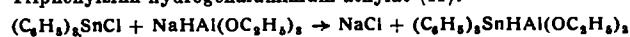
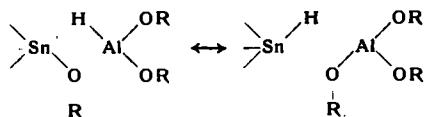


Zusatz von Pyridin keinen Elektrolytcharakter. Trotzdem ist es zu doppelten Umsetzungen befähigt (Austausch von Na durch kationische Gruppen), die sich wie Ionenreaktionen abspielen. Mit Triphenylzinnchlorid in Ätherischer Lösung fällt sofort NaCl aus und beim Abdunsten des Filtrats im Vakuum verbleibt kristallines Triphenylzinn-hydrogenaluminium-äthylat (II):



Die in Benzol monomolekular lösliche Verbindung zeigt in Pyridin keine elektrische Leitfähigkeit. I reagiert auch mit  $(C_6H_5)_2SnCl_2$ ,  $C_6H_5SnCl_3$  und  $(C_6H_{11})_3SnCl$  unter Bildung von  $(C_6H_5)_2Sn[Al(OC_2H_5)_3]_2$  (III),  $C_6H_5Sn[Al(OC_2H_5)_3]_2$  (IV) und  $(C_6H_{11})_2Sn[Al(OC_2H_5)_3]$  (V). Die Stabilität nimmt in der Reihe von II nach IV ab. III und IV müssen deshalb bei tiefen Temperaturen ( $-50$  bzw.  $-75$  °C) dargestellt werden. V ist instabiler als II, aber stabiler als III. Die Bildungsgeschwindigkeit von V ist bedeutend geringer als von II, III und IV, offenbar infolge des wenig ionogenen Charakters der Sn-Cl-Bindung in  $(C_6H_{11})_2SnCl$  relativ zu den Phenylzinnhalogeniden. Die Kernfrage für das Strukturprinzip der neuen Sn-Al-Verbindungen betrifft die Verknüpfungsart des Zinns mit dem Aluminium. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Resonanzsystem, an dem sich ein H-Atom und ein O-Atom einer Äthoxy-Gruppe beteiligen:



Dieses Resonanzsystem kann sich bei III noch ungestört ausbilden, da die Gesamtzahl der dem Sn koordinierten Liganden seine maximale Koordinationszahl 6 nicht übersteigt. Bei IV ist dies nicht mehr möglich, da bei vollständiger Resonanz 7 Liganden um das Sn gruppiert wären. Hierdurch ist vielleicht die große Zersetzungswärme von IV zu erklären. Ein Versuch, II aus  $(C_6H_5)_3SnH$  und  $Al(OC_2H_5)_3$  zu synthetisieren, hatte keinen Erfolg. Offenbar ist die Reaktion  $(C_6H_5)_3SnH + Al(OC_2H_5)_3 \rightarrow (C_6H_5)_3SnHAl(OC_2H_5)_3$  endotherm.

Eintrag am 12. März 1955 [Z 164]

## Über die Veresterung von Acetylaminosäuren

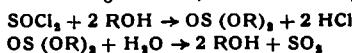
Von Dipl.-Chem. A. F. OLECHNOWITZ

und Dr. G. ZIMMERMANN

Forschungsinstitut für Impfstoffe Dessau

Die Veresterung von Acetylaminosäuren mit niederen Alkoholen nach den klassischen Verfahren befriedigt, bes. unter Berücksichtigung technischer Gesichtspunkte, nicht völlig. Es werden daher zwei neue Verfahren beschrieben.

1.) Veresterung mit niederen Alkoholen und Thionylchlorid. Säurechloride sind nach Freudenberg und Jakob<sup>1)</sup> als Veresterungskatalysatoren in ihrer Wirksamkeit den freien Mineralsäuren überlegen. Z. B. leistet Thionylchlorid ausgezeichnete Dienste bei der Darstellung der Methylester von Aminocarbonsäuren nach Brenner und Huber<sup>2)</sup>. Man führt mit dem Katalysator gleichzeitig ein wasserbindendes Mittel, den in alkoholischer Lösung sich bildenden Ester der schwefligen Säure, dem Reaktionsgemisch zu.



Derart gelingt auch die Veresterung der Acetylaminosäuren bereits bei Zimmertemperatur mit guter Ausbeute.

Zu der alkoholischen Lösung bzw. Suspension der Acetylaminosäure läßt man unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz das Thionylchlorid zutropfen (Molverhältnisse: Säure/Alkohol/  $SOCl_2 = 1:12:1.2$ ). Es wird bei Zimmertemperatur bis zum vollständigen Auflösen der Acetylaminosäure weitergeführt und das Reaktionsgemisch 48 h stehen gelassen. Anschließend wird der Alkohol mit der Hauptmenge Chlorwasserstoff im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entfernt (Badtemperatur  $< 60$  °C). Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und der restliche Chlorwasserstoff mit einer absoluten alkoholischen Lösung von Ammoniak als Ammoniumchlorid ausgefällt. Aus der filtrierten Lösung wird der Alkohol und der verbleibende ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeuten durchschnittlich 80 %.

2.) Veresterung mit Kunstharzaustauschern als Katalysator. Viele synthetische Aufgaben lassen sich mit Ionenaustauschern lösen<sup>3)</sup>. Stark saure Kunstharzaustauscher, das sind gewöhnlich seiche mit Sulfosäure-Gruppen, dienen mit ausgezeichnetem Erfolg als Veresterungskatalysatoren<sup>4)</sup>. Die überraschend einfache Veresterung von Acetylaminosäuren mit Wofatit P sei als Beispiel beschrieben.

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. W. Jakob, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 101 [1941].

<sup>2)</sup> M. Brenner u. W. Huber, Helv. chim. Acta 36, 1113 [1953].

<sup>3)</sup> F. Helfferich, diese Ztschr. 66, 241 [1954].

<sup>4)</sup> R. Griessbach, Chem. Techn. 5, 187 [1953].

a) Vorbehandlung des Wofatit P<sup>5)</sup>: Der lufttrockene Kunstharzaustauscher wird bis zu einer Korngröße von 0,1–0,3 mm zerkleinert und mehrere Stunden mit  $NaOH$  digeriert. Nachdem er mit Wasser möglichst weitgehend alkalifrei gewaschen ist, wird er mehrere Male mit reiner  $HCl$  behandelt. Darauf wird mit Wasser nachgewaschen, bis keine  $Cl^-$ -Ionen im Waschwasser nachweisbar sind. Der mit Methanol nachbehandelte und bei mäßiger Temperatur an der Luft getrocknete Wofatit kann nun ohne merkliche Veränderung seiner Aktivität wiederholt verwendet werden. (Sechsfache Wiederholung eines Ansatzes mit demselben Austauscher verminderte die Ausbeute praktisch nicht).

b) Veresterung: 1 Mol Acetylaminosäure (oder techn. Acylaminosäure-Gemisch) wird mit 40 g Wofatit P in 200 ml wasserfreiem Alkohol suspendiert. Unter kräftigem Rühren (es tritt sonst unangenehmes Stoßen auf!) wird das Reaktionsgemisch 4–5 h im Sieden gehalten. Danach ist die Veresterung im allgemeinen beendet. Vom Austauscher wird abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Alkohol und Ester werden dann im Vakuum fraktioniert destilliert.

Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 80–85 %. Bei Veresterung mit Isoamylalkohol wird diese Ausbeute auch bei längerem Erhitzen nicht erreicht.

Die Veresterung unsubstituierter Aminosäuren gelingt nach diesem Verfahren nicht. Ursache ist wahrscheinlich die Blockierung der sauren Gruppen des Austauschers durch die basischen Gruppen der Aminosäuren.

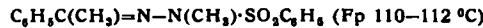
Eintrag am 11. März 1955 [Z 165]

## Zur Darstellung von N-Alkyl-N-arylsulfonylhydrazonen

Von Prof. Dr. A. DORNOW und Dipl.-Chem. W. BARTSCH

Aus dem Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

In Verbindungen der allgem. Formel  $R_1R_2C=N-NH-SO_2Ar$  (I) hat die NH-Gruppe sauren Charakter. Sie läßt sich daher mit aliphatischen Diazoverbindungen alkylieren. So stellten wir z. B. aus dem Benzolsulfonylhydrazon des Acetophenons mit Diazomethan das Methyl-Derivat



her und erhielten aus p-Methoxy-acetophenon-benzolsulfonylhydrazon mit Phenyl-diazomethan das benzylierte Produkt

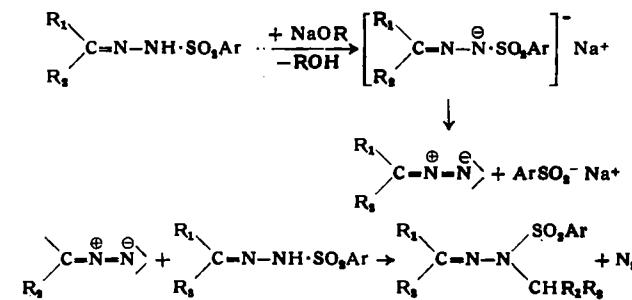


Wir haben festgestellt, daß Alkalisalze von Benzolsulfonylhydrazonen der Formel I, in denen wenigstens einer der Reste R aromatisch ist, beim Erwärmen in einem polaren Lösungsmittel in Alkali-benzolsulfonat und ein substituiertes Diazomethan zerfallen. Umsetzungen dieser Diazoverbindung während der Spaltung können dann zum Azin, Sulfon und bei Verwendung eines Alkohols als Lösungsmittel auch zum entspr. Äther führen. Ähnliche Ergebnisse bei der Umsetzung von p-Toluolsulfonylhydrazonen mit Alkali erhielten Stevens und Bamford<sup>1)</sup>.

Wie wir fanden, kann aber die entstandene Diazoverbindung auch mit noch vorhandenem freiem Ausgangsprodukt reagieren, wobei N-alkyl-substituierte N-Arylsulfonylhydrazone der Formel



entstehen. Diese Verbindungen erhält man als Hauptprodukt, wenn während der Spaltung neben der entstehenden Diazoverbindung in möglichst hoher Konzentration freies Ausgangsprodukt vorhanden ist. Dies erreichten wir dadurch, daß wir entweder die freie Verbindung I mit etwa der äquivalenten Menge ihres Natriumsalzes in einem polaren Lösungsmittel erhitzten, bis die bald einsetzende Stickstoff-Entwicklung beendet war, oder dadurch, daß wir zu der erwärmten Lösung der freien Ausgangsverbindung I allmählich eine Lösung von Natriumalkoholat zutropfen ließen, solange sich noch Stickstoff entwickelte. Als Reaktionsmedium eignen sich Alkohole oder besser noch hydroxyl-freie polare Lösungsmittel, z. B. Acetonitril. Die erforderliche Temperatur ist von der Konstitution des Ausgangsstoffes abhängig. (Mit dem Benzolsulfonylhydrazon des o-Nitrobenzaldehyds (Id) ist die Reaktion schon bei Zimmertemperatur möglich).



<sup>1)</sup> Farbenfabrik Wolfen.

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] 1952, 4735.

Dargestellt wurden aus

Benzolsulfohydrazone, I	die Verbindungen II:
a) $C_6H_5CH=N-NHSO_2C_6H_5$	a) $C_6H_5CH=N-N$     $SO_2C_6H_5$     $CH_3C_6H_5$ Fp 109–111 °C
CH <sub>3</sub> b) $C_6H_5C=N-NHSO_2C_6H_5$	b) $C_6H_5C=N-N$     $CH_3$   $SO_2C_6H_5$     $CHC_6H_5$     $CH_3$ Fp 131–132 °C
c) $p-Cl-C_6H_4CH=N-NHSO_2C_6H_5$	c) $p-Cl-C_6H_4CH=N-N$     $SO_2C_6H_5$     $CH_3C_6H_4-Cl$ Fp 158–160 °C
d) $o-NO_2-C_6H_4CH=N-NHSO_2C_6H_5$	d) $o-NO_2-C_6H_4-CH=N-N$     $SO_2C_6H_5$     $CH_3-C_6H_4-NO_2$ Fp 178–179 °C

Die Struktur der Endprodukte wurde an IIa dadurch bewiesen, daß wir diese Verbindung auch aus Benzal-benzyl-hydrazin und Benzolsulfochlorid in Methanol mit Natrium-methylat oder in Benzol mit Pyridin gewinnen konnten.

Stevens und Bamford<sup>1)</sup> erwähnen als Produkt einer Umsetzung von N-Benzal-o-nitrobenzol-sulfohydrazid in Acetonitril mit Na-

triumpalkoholat eine Verbindung, der sie die Struktur



zuerteilen. Die Verbindung soll sich durch Anlagerung von o-Nitrobenzolsulfinsäure an gleichzeitig entstehendes Benzalazin bilden. Nach unserer Auffassung handelt es sich auch hier um eine Verbindung des Typs II, und zwar um  $C_6H_5CH=N-N(SO_2C_6H_4NO_2)CH_3C_6H_5$ . Wir stellten nämlich eine Substanz mit dem von den Autoren angegebenen Schmelzpunkt (138–139 °C) ebenso wie diese aus dem N-Benzal-o-nitrobenzol-sulfohydrazid durch Erwärmen in Acetonitril mit Alkoholat her. Diese Verbindung erhielten wir aber auch aus Benzal-benzyl-hydrazin und o-Nitrobenzol-sulfochlorid mit Natriumpalkoholat in Alkohol, dagegen bisher nicht

aus Benzalazin und o-Nitrobenzol-sulfinsäure in Acetonitril in Gegenwart von Alkoholat.

Die Darstellungsmethode von N-Alkylsulfonylhydrazen wird nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt. Ausführlich soll darüber an anderer Stelle berichtet werden.

Eingeg. am 14. März 1955 [Z 166]

## Versammlungsberichte

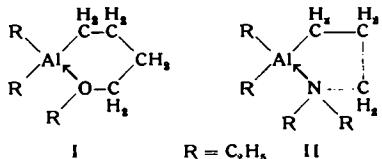
### Chemische Gesellschaft in der DDR

21. bis 28. Oktober 1954 in Leipzig

G. BÄHR und GERHARDT ERNST MÜLLER, Greifswald: Zur Frage der Existenz metallorganischer Innerkomplexe.

Als metallorganischer Innerkomplex wird eine Verbindung definiert, in der ein Metallatom an ein Kohlenstoffatom eines organischen Restes gebunden ist, der in ringgünstigem Abstand eine vom Metallatom koordinierte Gruppe trägt, allgemein:

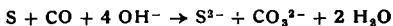
$(CH_3)_n$  Me = Metallatom, K = koordinierbare Gruppe mit nucleophilem Atom (Äther-, Amin-, Thioäther-Gruppe), n ist z. B. 2, 3 oder 4. Die Verbindungsarten:  $R_2Al(CH_3)_nOR$  und  $R_2Al(CH_3)_nNR_3$  ( $R = C_6H_5$ ), wurden synthetisiert und durch chemische und physikalische Kriterien ihr Innerkomplexcharakter erwiesen. Ausführlich wurden das Diäthyl-4-äthoxybutyl-aluminium (I) sowie das Diäthyl-3-diäthylaminopropyl-aluminium (II) behandelt. Auf Möglichkeiten zur Synthese metallorganischer Innerkomplexe über „Vorkomplexe“ wird hingewiesen.



H. BEHRENS, München: Die Kohlenoxydreaktionen von Nickel- und Kobaltsulfid im wäßrig-alkalischen Medium<sup>1)</sup>.

Die  $Ni(CO)_4$ -Bildung aus NiS und CO im wäßrig-alkalischen System konnte im Sinne der Gleichung

$NiS + 5 CO + 4 OH^- \rightarrow Ni(CO)_4 + CO_3^{2-} + S^{2-} + 2 H_2O$  aufgeklärt werden. Hierbei wird angenommen, daß primär  $Ni(CO)_4$  und elementarer Schwefel entstehen, wobei letzterer unter der katalytischen Einwirkung von noch nicht umgesetztem NiS bei gleichzeitiger Bildung der äquivalenten Menge Carbonat zu löslichem Sulfid reduziert wird:



Dieser Vorgang spielt vor allem anfänglich die entscheidende Rolle, während sich im weiteren Verlauf Nebenreaktionen bemerkbar machen, die auf einer Disproportionierung des elementaren Schwefels beruhen und die Bildung von  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  und  $S_2^{2-}$  zur Folge haben. Da insbesondere  $S_2O_3^{2-}$  und  $S_2^{2-}$  zersetzend auf  $Ni(CO)_4$  wirken, kann ein quantitativer Ablauf der Reaktion nur herbeigeführt werden, wenn die hemmenden löslichen Reak-

<sup>1)</sup> Vgl. H. Behrens u. E. Eisenmann, Z. anorgan. u. allgem. Chem., im Erscheinen.

tionskomponenten kontinuierlich entfernt werden. Voraussetzung hierfür ist ferner, daß mit absolut Sauerstoff-freiem CO und unter peinlichstem Ausschluß von Luft gearbeitet wird, da  $NiS$  sonst zu  $NiSOH$  oxydiert wird, was den vorzeitigen Stillstand der Reaktion zur Folge hat. Beim Kobaltsulfid liegen die Verhältnisse grundsätzlich gleich, nur entsteht hier Carbonylkobaltat ( $-I$ ),  $Co(CO)_4^-$ , das nicht — wie das  $Ni(CO)_4$  — im CO-Strom abgetrieben wird, sondern in der Reaktionslösung verbleibt.

H. BEYER, Greifswald: Über die Grignard-Reaktion der 2-Phenylazo-thiazole (mit C. F. Kröger und M. Zander).

Während Azobenzol mit Phenylmagnesiumbromid nur Hydrazobenzol liefert, tritt bei dem am Thiazol-Kern in 4- bzw. 4- und 5-Stellung substituierten 2-Phenylazo-thiazolen (I) unsymmetrische Addition des Phenylmagnesiumbromids (II) ein; bei der anschließenden Hydrolyse werden die entspr. substituierten N,N-Diphenyl-N'-thiazolyl-(2)-hydrazine (III) erhalten. Ihre Konstitution wurde durch Kondensation von 1,1-Diphenyl-thiosemicarbazid mit den betreffenden  $\alpha$ -Halogenketonen sichergestellt.

Bei der Umsetzung von 2-Phenylazo-4-methyl-thiazol mit Phenylmagnesiumbromid findet zwar zunächst auch Addition statt, bei der Hydrolyse erfolgt aber sofort Oxydation zu einem blauen chinoiden Farbstoff (IV), in dem die 5-Stellungen zweier Thiazol-Kerne verknüpft sind. Die entspr. Phenyl-Verbindung wird erst bei mehrstündigem Kochen des Grignard-Ansatzes von 2-Phenylazo-4-phenyl-thiazol gebildet.

Sowohl für den Verlauf der Grignard-Reaktion als auch für die Bildung der „Thiazolblau-Farbstoffe“ wird eine theoretische Deutung gegeben.

