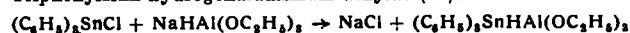
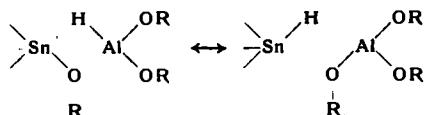


Zusatz von Pyridin keinen Elektrolytcharakter. Trotzdem ist es zu doppelten Umsetzungen befähigt (Austausch von Na durch kationische Gruppen), die sich wie Ionenreaktionen abspielen. Mit Triphenylzinnchlorid in Ätherischer Lösung fällt sofort NaCl aus und beim Abdunsten des Filtrats im Vakuum verbleibt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

Eingeg. am 12. März 1955 [Z 164]

Über die Veresterung von Acetylaminosäuren

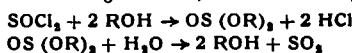
Von Dipl.-Chem. A. F. OLECHNOWITZ*

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 Jakob¹⁾ 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 Huber²⁾. 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/Akkohol/SOCl₂ = 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 Akkohol mit der Hauptmenge Chlorwasserstoff im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entfernt (Badtemperatur < 60 °C). Der Rückstand wird mit absolutem Akkohol aufgenommen und der restliche Chlorwasserstoff mit einer absoluten alkoholischen Lösung von Ammoniak als Ammoniumchlorid ausgefällt. Aus der filtrierten Lösung wird der Akkohol und der verbleibende ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeuten durchschnittlich 80 %.

2.) Veresterung mit Kunstharzaustauschern als Katalysator. Viele synthetische Aufgaben lassen sich mit Ionenaustauschern lösen³⁾. Stark saure Kunstharzaustauscher, das sind gewöhnlich schleie mit Sulfosäure-Gruppen, dienen mit ausgezeichnetem Erfolg als Veresterungskatalysatoren⁴⁾. Die überraschend einfache Veresterung von Acetylaminosäuren mit Wofatit P sei als Beispiel beschrieben.

¹⁾ K. Freudenberg u. W. Jakob, Ber. dtsc. chem. Ges. 74, 101 [1941].

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

³⁾ F. Helfferich, diese Ztschr. 66, 241 [1954].

⁴⁾ R. Griessbach, Chem. Techn. 5, 187 [1953].

a) Vorbehandlung des Wofatit P⁵⁾: 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. (Sechs-fache 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 Akkohol 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 Akkohol nachgewaschen. Akkohol und Ester werden dann im Vakuum fraktioniert destilliert.

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

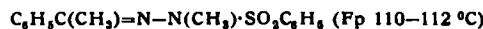
Die Veresterung unsubstituierter Aminosäuren gelingt nach diesem Verfahren nicht. Ursache ist wahrscheinlich die Blockierung der sauren Gruppen des Austauschers durch die basischen Gruppen der Aminosäuren.

Eingeg. am 11. März 1955 [Z 165]

Zur Darstellung von N-Alkyl-N-arylsulfonylhydrazenen

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 $R_1R_2C=N-NHSO_3Ar$ (I) hat die NH-Gruppe sauren Charakter. Sie läßt sich daher mit aliphatischen Diazoverbindungen alkylieren. So stellten wir z. B. aus dem Benzolsulfonylhydrazen des Acetophenons mit Diazomethan das Methyl-Derivat



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

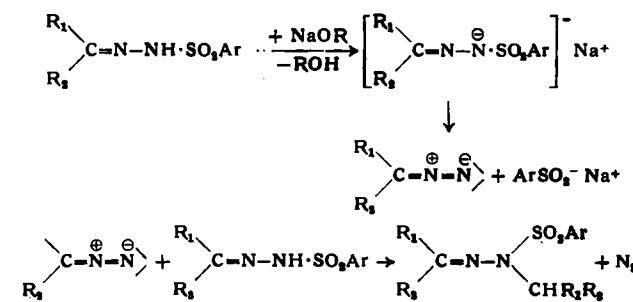


Wir haben festgestellt, daß Alkalialze von Benzolsulfonylhydrazonen der Formel I, in denen wenigstens einer der Reste R aromatisch ist, beim Erwärmen in einem polaren Lösungsmittel in Alkali-benzolsulfonat und ein substituiertes Diazomethan zerfallen. Umsetzungen dieser Diazoverbindung während der Spaltung können dann zum Azin, Sulfon und bei Verwendung eines Akkohols als Lösungsmittel auch zum entspr. Äther führen. Ähnliche Ergebnisse bei der Umsetzung von p-Toluolsulfonylhydrazonen mit Alkali erhielten Stevens und Bamford¹⁾.

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 Akkohole oder besser noch hydroxyl-freie polare Lösungsmittel, z. B. Acetonitril. Die erforderliche Temperatur ist von der Konstitution des Ausgangsstoffes abhängig. (Mit dem Benzolsulfonylhydrazen des o-Nitrobenzaldehyds (Id) ist die Reaktion schon bei Zimmertemperatur möglich).



¹⁾ Farbenfabrik Wolfen.

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 4735.