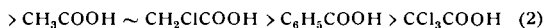


Die katalytische Wirkung von I beruht auf dem Aminowasserstoff-Atom. Entspr. N-Alkyl-Verbindungen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, wodurch das Fehlen der Autokatalyse bei der Substitution durch sek. Amine erklärt ist.

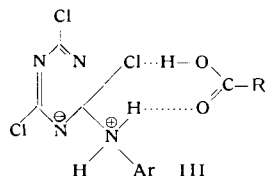
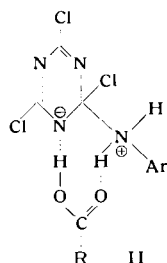
Die Reaktion (1) wird außerdem durch Brönsted-Säuren katalysiert. Dabei steht die Wirkung der Säuren in keinem direkten Zusammenhang mit ihren Aciditätskonstanten in wässrigem Medium (vgl. (2)).



Praktisch ohne Wirkung: Phenol, o- und p-Nitrophenol, Pikrinsäure.

Abgesehen davon, daß die Bildung von (freien) Ammonium-Ionen in Benzol unwahrscheinlich ist, besagt diese Reihenfolge, daß es sich, im Gegensatz zu analogen Vorgängen in polaren Medien (Alkohol usw.), nicht um eine klassische Protonenkatalyse handeln kann.

Die Ergebnisse sind hingegen vereinbar mit einem Vielzentren-Prozeß, bei dem das Reaktionsprodukt bzw. die genannten Säuren als bifunktionelle Katalysatoren im Sinne von II auftreten: Neben der Wirkung des Hydroxyl-Protons (als Säure) ist diejenige des Carbonyl-sauerstoffs bzw. Pyridin-stickstoffs als Proton-acceptor von mindestens ebenso großer Bedeutung. Eine Erklärung, bei der das Hydroxyl-proton die Ablösung des Chlorid-Ions



erleichtert (III), ist unwahrscheinlich, da die Substitution des 2.4.6-Trinitro-chlorbenzols, dessen Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie die von Cyanurchlorid ist, nicht durch Carbonsäuren katalysiert wird.

Hingegen wird die Chlor-Substitution sowohl in der Benzol- wie der Triazin-Reihe durch Zusatz von Lewis-Säuren (z. B. AlBr_3) begünstigt. Hier ist deshalb eine primäre Anlagerung von AlBr_3 an das Chlor-Atom wahrscheinlich.

Wir danken Prof. C. G. Swain (M. I. T., Cambridge, USA) für anregende Diskussionen.

Eingegangen am 11. Februar 1958 [Z 575]

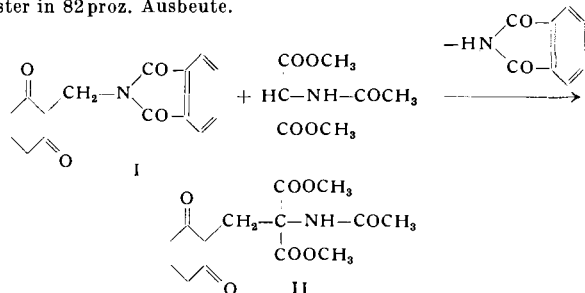
¹⁾ Wissenschaftliche Mitteilung auf der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich, 15. Febr. 1958; zum Teil vorgetragen im organischen Kolloquium der Universität Basel am 29. April 1955. — ²⁾ C. K. Banks, J. Amer. chem. Soc. 66, 1127 [1944]; vgl. J. F. Bunnett u. R. E. Zahler, Chem. Rev. 49, 331 [1951].

Phthalimidomethyl-dihydroresorcin Kondensationen mit Amidomethyl-Verbindungen I

Von Prof. Dr. H. HELLMANN
und cand. chem. G. AICHINGER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Phthalimidomethyl-dihydroresorcin (I), welches durch Kondensation von N-Hydroxymethyl-phthalimid mit Dihydroresorcin in konz. Schwefelsäure leicht gewonnen werden kann, kondensiert mit CH-aciden Verbindungen unter Freisetzen von Phthalimid, wenn man die Reaktionspartner einige Stunden in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol kocht. So erhält man den Dihydroresorcinmethyl-acetaminomalonester (II) aus Phthalimidomethyl-dihydroresorcin und Acetaminomalonsäure-dimethylester in 82proz. Ausbeute.



In gleicher Weise wurden andere substituierte Malonester, Cyanessigester, Acetessigester, β -Diketone und Nitroparaffine mit Phthalimidomethyl-dihydroresorcin erfolgreich kondensiert. Die Kondensationen mit Amidomethyl-Verbindungen an Stelle von Aminomethyl-Verbindungen („Mannich-Basen“) sind von praktischer Bedeutung in all den Fällen, in welchen kondensationsfähige Mannich-Basen wegen Instabilität nicht in Substanz gefaßt werden können, wie bei den unsubstituierten β -Diketonen, Malonestern, Acetessigestern, Cyanessigestern, Nitroessigestern usw.

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 590]

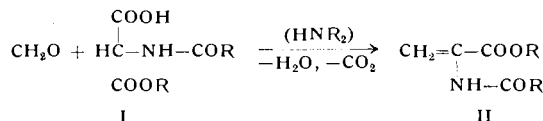
Einfaches Verfahren zur Darstellung von α -Acylamino-acrylestern

Von Prof. Dr. H. HELLMANN, Dr. F. LINGENS
und Dr. K. TEICHMANN

Chemisches Institut der Universität Tübingen

α -Acylaminoacrylester sind wertvoll als Ausgangsmaterial für Aminosäuren. Es fehlte aber an einer einfachen ergebnisse Methode zu ihrer Gewinnung. α -Acetamino-acrylester wird immer noch nach der Vorschrift von M. Bergmann und K. Grafe¹⁾ durch Kondensation von Brenztraubensäure mit Acetamid zu α -Di-acetamino-propionsäure, Abspaltung von 1 Mol Acetamid durch Erhitzen mit Eisessig zu α -Acetaminoacrylsäure und Veresterung der Säure mit Diazomethan oder des Silbersalzes mit Methyljodid bzw. Dimethylsulfat gewonnen. Trotz der Verbesserung der Synthese (Th. Wieland, G. Ohnacker und W. Ziegler²⁾) durch azeotrope Abdestillation des Kondensationswassers bei der Bildung der Diacetamino-propionsäure ist die Darstellung mangelhaft.

α -Acylamino-acrylester lassen sich dagegen allgemein auf einfache Weise aus den leicht zugänglichen Acylamino-malonestern darstellen. Diese werden bei Einwirkung von alkohol. KOH bei Zimmertemperatur praktisch quantitativ zu den Halbestern (I) verseift, welche sich mit Formaldehyd in Gegenwart von Dimethylamin unter Abspaltung von H_2O und CO_2 zu den α -Acylamino-acrylestern (II) umsetzen:



Nach Abdestillieren des Wassers erhält man die Acylaminoacrylester durch Destillation im Ölpumpenvakuum bereits in reiner Form. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 70 %.

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 591]

¹⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 187, 187 [1930]. — ²⁾ Chem. Ber. 90, 194 [1957].

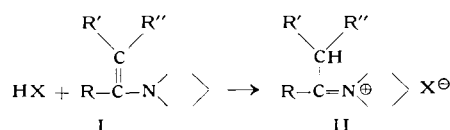
Salze von Enaminen

Von Dr. G. OPITZ und cand. chem. H. W. SCHUBERT

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Einfache Enamine können bei sorgfältigem Arbeiten ohne Spaltung in analysenreine Hydrochloride übergeführt werden. Die nach bekannten Methoden aus Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, 2-Äthyl-hexanal und Cyclopentanon mit sek. Aminen wie Piperidin erhaltenen α,β -ungesättigten Amine (I) liefern die Salze praktisch quantitativ.

Zur Reindarstellung wird bei -80°C unter Stickstoff und strengstem Feuchtigkeitsausschluß die äquivalente Menge Chlorwasserstoff in die Lösung des Enamins in Hexan eingeleitet, wobei das farblose Salz ausfällt. Zur spektroskopischen Untersuchung ist es zweckmäßig, die Chloride in Hexan mit SnCl_4 bzw. SbCl_5 in die etwas weniger hygroskopischen Hexachlorostannate bzw. Hexachloroantimonate umzuwandeln.



Mit IR- und UV-Spektren sowie chemischen Umsetzungen läßt sich beweisen, daß es sich nicht um Ammoniumsalze, sondern um sehr reaktionsfähige Immoniumsalze II handelt (Protonaufnahme in β -Stellung zum Aminstickstoff).

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 592]