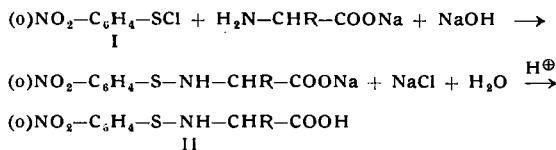


N-o-Nitrobenzolsulfenyl-aminosäuren und -aminosäureester

Von Prof. Dr. J. GOERDELER und Dipl.-Chem. A. HOLST
Chemisches Institut der Universität Bonn

Wir haben N-o-Nitrobenzolsulfenyl-aminosäuren (II) in wäßrig-organischem Medium gemäß folgender Reaktionsgleichung hergestellt:



Entscheidend ist die Einhaltung eines pH-Bereiches in der Nähe des Neutralpunktes, da andernfalls die Bildung von Di-o-nitrophenyl-disulfid und o-Nitrobenzothiosulfonsäure-S-o-nitrophenylester zur beherrschenden Reaktion wird. Die gewonnenen Verbindungen zeigt Tabelle 1.

N-o-Nitrobenzolsulfenyl-	Ausb. (%)	Fp °C (Zers.)
Glycin	84	147
α-D,L-Alanin	86	160
β-Alanin	87	85
D,L-Phenylalanin	46	153
D,L-Serin	43	156
γ-Aminobuttersäure	90	102

Tabelle 1.

Sehr glatt erhält man auch N-o-Nitrobenzolsulfenyl-glycinester (III) durch Umsetzung von I mit den Ester-hydrochloriden in Gegenwart von Triäthylamin (III, Methylester: gelbe Stäbchen, Fp 80 °C; Äthylester: gelbe Nadeln Fp 84 °C).

Die bei Raumtemperatur stabilen, meist gut kristallisierenden gelben Verbindungen lassen sich leicht papierchromatographisch identifizieren. Sie können ferner jodometrisch bestimmt werden.

Der Sulfenyl-Rest wird unter sauren Bedingungen schnell entfernt unter Rückbildung der Aminosäure. Es genügt z. B. Einleiten von Chlorwasserstoff-Gas in die Äther-Lösung oder kurzes Erhitzen in Eisessig.

Eingegangen am 4. November 1959 [Z 847]

¹⁾ Auf der Kofler-Heizbank 3 sec nach dem Aufstreuen.

Chlor-Aufnahme durch Wasser bei Berührung mit Polyvinylchlorid

Von Dipl.-Ing. H. U. WOELK
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Kernchemie

Wasser, das als Lösungsmittel für Spaltstoffe homogener Reaktoren dienen soll, darf nicht mehr als 0,1 mg/l Chlor enthalten, um Korrosionen des Gefäßes zu vermeiden. Andererseits schließt man bei der Handhabung von Spaltstoff-Lösungen die Verwendung von Glas-Gefäßen oder -Geräten wegen der Bruchgefahr nach Möglichkeit aus und verwendet Gefäße und Schläuche aus Kunststoffen, Polyvinylchlorid oder Polyäthylen.

Nach Entwicklung einer einfachen und sicheren Methode zur Bestimmung kleinsten Mengen Chlorid in Wasser¹⁾ wurde daher untersucht, ob Reinstwasser in Berührung mit PVC Chlor aufnehmen kann und somit auch eine Verwendung von PVC-Schläuchen vermieden werden müßte. Handelsüblicher PVC-Schlauch²⁾ bekannter Oberfläche wurde in sorgfältig gereinigten Polyäthylen-Flaschen mit je 500 ml Reinstwasser ($C_0 = 0,05 \text{ mg/l Cl}$) übergossen und der Chlor-Gehalt dieses Wassers als Funktion der Zeit verfolgt. Nach einem relativ raschen Anstieg wird ein Grenzwert erreicht, dessen Höhe von der Größe der PVC-Oberfläche abhängig ist. Die Toleranzgrenze (0,1 mg/l) wird bei 770 cm^2 PVC-Oberfläche/500 ml H_2O nach ca. 12 h überschritten. Erhöhung der Temperatur auf 40 °C beschleunigt die Chlor-Aufnahme, die Toleranzgrenze wird unter den obigen Verhältnissen bereits nach 6 h überschritten. Saure ($\text{pH} = 3,5$) Lösungen nehmen in gleichen Zeiten weniger Chlor auf als Reinstwasser, alkalische Lösungen ($\text{pH} = 9,5$) wiederum weniger als saure. Bei mehrmaligem Be-

handeln (jeweils 96 h) der gleichen PVC-Probe mit Reinstwasser werden die Absolutmengen aufgenommenen Chlors zwar immer kleiner (Auswascheffekt), jedoch nicht null. Vom zweiten Auswaschen ab wird die Toleranzgrenze aber selbst nach 120 h nicht überschritten.

Aus diesen Ergebnissen sind folgende praktischen Konsequenzen zu ziehen: Da die gewählten Versuchsbedingungen, besonders das Oberflächen-Volumen-Verhältnis, in der Praxis nicht vorkommen werden, erscheint es nicht notwendig, die Verwendung von PVC-Schläuchen völlig auszuschließen. Vor ihrer Benutzung sollten die Schläuche aber stets sorgfältig und mehrfach mit Reinstwasser gespült werden. Unbedingt vermieden werden muß, daß Wasser oder eine Lösung längere Zeit mit PVC in Berührung bleibt.

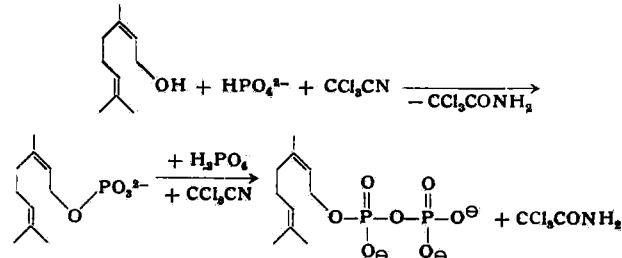
Eingegangen am 9. November 1959 [Z 852]

¹⁾ H. U. Woelk: Bestimmung von Mikromengen Chlorid in Wasser, Berichte des Hahn-Meitner-Instituts B 7, Nov. 1959. — ²⁾ Anhaftende gröbere Verunreinigungen wurden durch einfaches Durchspülen mit verd. HNO_3 und Reinstwasser entfernt.

Synthese von Geranyl- und Farnesyl-pyrophosphat

Von Prof. Dr. F. CRAMER und Dipl.-Chem. W. BÖHM
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Darmstadt

Nach Lynen^{1,2)} sind die Pyrophosphate von Geraniol und Farnesol Vorstufen der enzymatischen Carotin- und Sterin-Synthese; über die Synthese von Geranyl-pyrophosphat hat Lynen soeben berichtet²⁾. Wir haben Geranyl-phosphat (I), Geranyl-pyrophosphat (II), Farnesyl-phosphat (III) und Farnesyl-pyrophosphat (IV) direkt aus den ungesättigten Alkoholen, unter Schonung der Doppelbindungen, mit Trichlor-acetonitril als spezifischem Veresterungsmittel für Phosphorsäuren^{3,4)} dargestellt.



Die Mono- und Pyrophosphate werden bei der Reaktion gleichzeitig erhalten und können über die Cyclohexyl-ammoniumsalze bzw. Lithiumsalze leicht getrennt und analysenrein erhalten werden.

Geraniol bzw. Farnesol wurde in dreimalarem Überschuß von Trichlor-acetonitril gelöst und hierzu innerhalb 4 h bei 20 °C eine Lösung von Di-triäthylammonium-orthophosphat in Acetonitril zugetropft. Nach einigen Stunden wurde mit Wasser und Äther geschüttelt, die wäßrige Phase, die alle Phosphate enthielt, eingegengt und mit Cyclohexylamin versetzt, worauf die Monophosphate I bzw. III als Cyclohexylammoniumsalze kristallisierten. Die Mutterlauge wurde auf die Hälfte eingedampft

und die Pyrophosphate II bzw. IV mit Lithiumchlorid gefällt. I, II, III und IV sind als Allylphosphate außerordentlich hydrolyse-empfindlich und zerfallen schon in schwach saurer Lösung sehr rasch.

Eingegangen am 16. November 1959 [Z 853]

¹⁾ F. Lynen, H. Eggerer, U. Henning u. I. Kessel, diese Ztschr. 70, 738 [1958]. — ²⁾ F. Lynen, B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning u. E. M. Mösllein, diese Ztschr. 71, 657 [1959]. — ³⁾ F. Cramer u. G. Weimann, Chem. and Ind. 1959, im Druck. — ⁴⁾ s. a. F. Cramer, diese Ztschr. 72 (1960), im Druck.