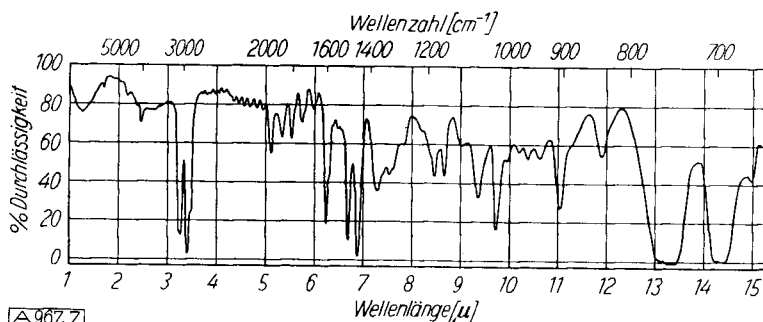


nenen Spektrum gleichwertig ist. Die Deformation der Null-Linie ist darauf zurückzuführen, daß nicht der ganze Strahlquerschnitt ausgenutzt wird.



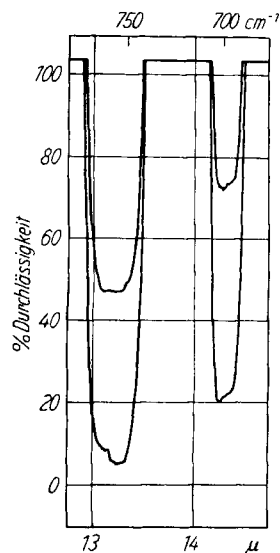
[A 967.7]

Abb. 7. Spektrum einer 70 µ starken Polystyrol-Folie. Probenfläche 0,8 mm², Energieverlust durch 250-fache Vergleichsstrahl-Abschwächung kompensiert

Eine interessante Erscheinung läßt sich an den beiden Polystyrol-Banden bei 13,25 und 14,25 µ beobachten. Bei der kleineren Probe wird eine größere Bandentiefe registriert, als bei der in Abb. 6 gezeigten Normalprobe. Dieser Effekt ist so zu erklären, daß sich die Probe durch Absorption von Energie aus dem Meßstrahl erwärmt und nun selbst langwellige Ultrarot-Strahlung aussendet. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz erfolgt diese Emission vor allem auf den Wellenlängen der Absorptionsbanden, so daß eine geringere Tiefe der Absorptionsbanden vorgetäuscht wird²⁾. Bei der kleinen Probe ist die Erwärmung und damit die Eigenemission geringer, da das metallene Halteblech die Wärme ableitet. Die Verfälschung der Bandentiefe durch die ther-

²⁾ K. A. Fischer u. G. Brandes, *Naturwissenschaften* 43, 223 [1956].

mische Emission der Probe wird in Abb. 8 nochmals demonstriert. Die obere Kurve zeigt die Spitzen der beiden bereits erwähnten Polystyrol-Banden einer Normalprobe



[A 967.8]

Abb. 8

Ausschnitt aus dem Spektrum einer Polystyrol-Folie. Ordinatenmaßstab durch Vergleichsstrahl-Abschwächung 50-fach gedehnt. Untere Kurve: Probe durch Gebläse gekühlt

(Registriermaßstab durch Vergleichsstrahl-Abschwächung auf 2% Vollausschlag gedehnt). Durch Kühlen der Probe mit Hilfe eines kleinen Gebläses wird die Bandentiefe merklich vergrößert (Abb. 8, untere Kurve).

Dr. H. M. Bolz, Überlingen, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Dr. W. Quadt, Zürich, für seinen Hinweis auf die thermische Emission von Polystyrol-Proben.

Eingegangen am 25. Mai 1959 [A 967]

Zuschriften

Gefahrlose Darstellung von Diazo-essigsäureester

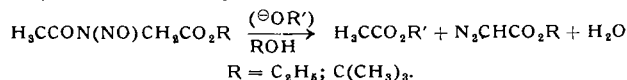
Von Dr. H. REIMLINGER

Organisch-Chemische Abteilung der European Research Associates
Brüssel

Das „klassische Verfahren“ zur präparativen Darstellung des Diazoessigesters durch direkte Diazotierung des Glycinesters im sauren Medium¹⁾ wird heute noch allgemein angewandt, obwohl der Diazoessigester säureempfindlich ist. Durch heftiges Rühren oder Schütteln wird er sofort nach seiner Entstehung in Äther aufgenommen. So kann es zu heftigsten Explosionen führen²⁾, wenn die Konzentration an Diazoessigester in der sauren, wäßrigen Phase zu schnell anwächst oder wenn die organische Phase vor dem Abdampfen des Lösungsmittels nicht neutralisiert wurde.

Wir fanden nun in den N-Nitroso-N-acetyl-glycinestern (I) stabile Ausgangssubstanzen für eine gefahrlose Darstellung von Diazoessigestern. Sie werden nach den bekannten Methoden der Nitrosierung³⁾ N-alkylierter Säureamide aus den Acetyl-glycinestern dargestellt. Die Ausbeute bei der Nitrosierung von N-Acetyl-glycinäthylester mit nitrosen Gasen in Eisessig beträgt 90 % d.Th. Zur Eisessig-Lösung des nitrosierten Produktes wird Eiswasser gegeben, das sich abscheidende orangebraune Öl in Äther aufgenommen, die Äther-Phase neutralisiert und der flüssige Rückstand nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert; Kp 76,5 °C/11 mm; in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Tropft man unter Rühren und Kühlung auf -10 °C eine Lösung von N-Nitroso-N-acetyl-glycinäthylester in Äthanol in eine Suspension von BaO/Ba(OH)₂ im Verhältnis 9:1 in Äther, so ist nach 4 h der Liebermann-Test auf Nitroso-Gruppen negativ. Nach dem Neutralwaschen der Äther-Phase mit Wasser, Trocknen und Abdestillieren des Äthers erhält man den Diazoessigsäureester als Rückstand; Kp 42 °C/12 mm; Ausbeute an analysenreinem Destillat 65 % d.Th. Zur Charakterisierung wurde der Diazo-essigsäureester mit Acetylen unter Druck in Dioxan umgesetzt, wobei der Pyrazol-(3)-carbonester in 85-proz. Ausbeute erhalten wurde⁴⁾. Diese Darstellung ist gefahrlos in jedem Maßstab möglich.



Der N-Nitroso-N-acetyl-glycin-tert.-butylester konnte selbst im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden. Bei dessen alkalischer Behandlung wurde jedoch der Diazoessigsäure-tert.-butylester mit 80 % Ausbeute, bezogen auf die rohe Nitroso-Verbindung, erhalten.

Verwendet man als Base eine Lösung von KOH in Methanol und gibt diese zur methanolischen Lösung des N-Nitroso-N-acetyl-glycin-äthylesters, so beobachtet man neben der Bildung von Diazoessigsäureäthylester mit 32 % Ausbeute die Bildung von Diazomethan.

Eingegangen am 20. Oktober 1959 [Z 850]

¹⁾ Th. Curtius, *J. prakt. Chem.* [2] 38, 396 [1888]. — ²⁾ Organic Syntheses, John Wiley and Sons, New York, 36, 25 [1956]; W. Fraenkel, *Z. physik. Chem.* 60, 203 [1907]; Th. Curtius, *J. prakt. Chem.* 38, [2] 401, 402 [1888] siehe Fußnoten. — ³⁾ O. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 9, 463 [1876]; R. Huisgen u. J. Reinertshofer, *Liebigs Ann. Chem.* 574, 157 [1951]; H. France, I. M. Heilbron u. D. H. Hey, *J. chem. Soc. [London]* 1940, 369; E. H. White, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 6008 [1955]. — ⁴⁾ H. Reimlinger, *Chem. Ber.* 92, 970 [1959].

Gas-chromatographische Analyse von Alkoholen als Ester der salpetrigen Säure

Von Dr. F. DRAWERT und G. KUPFER

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof,
Abteilung Biochemie und Physiologie,
Siebeldingen über Landau/Pfalz

Während reine Alkohole oder deren Gemische gas-chromatographisch verhältnismäßig einfach zu analysieren sind¹⁾, bereitet die Abtrennung von Alkoholen aus wäßrigen Lösungen erhebliche Schwierigkeiten.

Wir haben einer analytischen Trennsäule im Thermostatenraum eines Gas-chromatographen²⁾ ein Reaktionsgefäß vorgeschaltet, das mit NaNO₂/Sterchamol³⁾ (1:1) gefüllt war. Das Alkohol-Gemisch wurde mit 50 % Weinsäure versetzt und durch eine von uns entwickelte Einlaßdichtung in das Reaktionsgefäß injiziert. Die gebildeten Salpetrigsäure-ester werden vom Trägergasstrom (H₂) auf die Säule mitgenommen. Wasser wird durch Einwirkung auf CaH₂/Sterchamol (1:1) in einem nachgeschalteten Reaktions-