

## Amphotere Ionenaustauscherharze vom Aminophosphonsäure- und Aminocarbonsäure-Typ

Von Prof. Dr. G. MANEKKE und Dipl.-Chem. H. HELLER  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Es gelang, amphotere Ionenaustauscherharze vom Aminophosphonsäure- und Aminocarbonsäure-Typ hoher Austauschkapazität durch Copolymerisation von Äthylenimin-Derivaten herzustellen. So konnte ein Harz mit schwach basischen tert. Amino-Gruppen und sauren Phosphonsäure-Gruppen durch Copolymerisation von Äthylenimin-N-äthylphosphonsäure-diäthylester und  $\beta,\beta'$ -Di-(äthyleniminio)-diäthylbenzol als Vernetzsubstanz und nachfolgende Verseifung des polymeren Esters erhalten werden. Beim Weglassen der Vernetzsubstanz erhält man einen gut löslichen Polyampholyten. Die Synthese dieser bisher noch nicht beschriebenen Äthylenimin-Derivate gelang durch Anlagerung von Äthylenimin an Vinylphosphonsäure-diäthylester bzw. Divinylbenzol. Analog wurden Harze mit schwach basischen tert. Amino-Gruppen und schwach sauren Carboxyl-Gruppen aus Äthylenimin-N-essigsäure-äthylester bzw. Äthylenimin-N-propionsäure-methylester, die von Bestian<sup>1)</sup> beschrieben worden sind, und  $\beta,\beta'$ -Di-(äthyleniminio)-diäthylbenzol synthetisiert. Polymerisiert wurde bei Zimmertemperatur mit neutralen Schwefelsäureestern als Katalysatoren. Die polymeren Ester sind glasklar; nach der Verseifung sind die zerkleinerten Harze weiß oder schwach gelb.

Das Ionenbindungsvermögen der neuen Harze ist stark pH-abhängig. Schwermetallionen werden bevorzugt adsorbiert. Für Harze mit 10 % bzw. 20 % Vernetzgehalt sind in Tabelle 1 die Kapazität für  $K^+$ -Ionen aufgeführt, gemessen mit  $n/10$  Kalilauge in 1 n-KCl-Lösung, und die Kapazität für  $Cu^{2+}$ -Ionen bei  $pH = 4,9$  bzw.  $pH = 5,6$  in  $\text{m}\text{Aq}$  pro g Trockensubstanz in der Betain-Form.

Harztyp	Mol-% Vernetzer	Kap. für $K^+$	Kap. für $Cu^{2+}$
Aminophosphonsäure-Harz	10	10,5	8,1 ( $pH = 5,6$ )
Aminoessigsäure-Harz ...	20	5,6	6,5 ( $pH = 4,9$ )
Aminopropionsäure-Harz .	20	4,9	5,6 ( $pH = 4,9$ )

Tabelle 1.

Eingegangen am 20. Juni 1960 [Z 927]

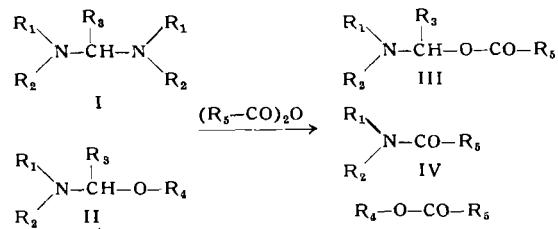
<sup>1)</sup> H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. 566, 210 [1950].

## Carbonsäureester von $\alpha$ -Dialkylamino-alkanolen

Von Prof. Dr. H. BÖHME und Dipl.-Chem. E. KÖHLER  
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie  
der Universität Marburg/Lahn

Durch Erhitzen von diäthylamino-methansulfonsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid wollen E. Knoevenagel und E. Mercklin<sup>1)</sup> den Essigsäureester des Diäthylamino-carbinols gewonnen haben.

Als allgemeiner Weg zur Darstellung von Carbonsäureestern der  $\alpha$ -Dialkylamino-alkanole (III) erwies sich die Umsetzung von Aminalen (I) oder  $\alpha$ -Dialkylamino-äthern (II) mit Carbonsäure-anhydriden bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß, wobei als Nebenprodukte Carbonsäure-amide (IV) oder -ester (V) entstehen. Diese Umsetzung steht in Analogie zur Spaltung von I oder II mit Carbonsäurechloriden, die  $\alpha$ -halogenierte Amine neben IV bzw. V liefert<sup>2)</sup>.



Beispiele für III:

- R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>5</sub> = H: K<sub>p44</sub> 48–50 °C; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4120  
 R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub> = H; R<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>: K<sub>p20</sub> 64 °C; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4226  
 R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; R<sub>3</sub> = H; R<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>: K<sub>p1</sub> 40–41 °C; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4450  
 R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; R<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>: K<sub>p0,01</sub> 76–80 °C; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5990  
 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H; R<sub>5</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: K<sub>p2</sub> 108 °C; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5440

Die  $\alpha$ -Aminocarbinol-ester III sind farblose, destillierbare, infolge geringer Zersetzung meist schwach nach Aldehyd riechende Flüssigkeiten, die sehr reaktionsfähig sind und zu verschiedenen Synthesen, insbesondere Aminomethylierungen, herangezogen werden können. Bei der von E. Knoevenagel und E. Mercklin<sup>1)</sup> isolierten Substanz dürfte es sich nicht um eine Verbindung des

hier beschriebenen Typs gehandelt haben, sondern um N-Diäthylacetamid, wie a.a.O. gezeigt werden soll.

Eingegangen am 27. Juni 1960 [Z 928]

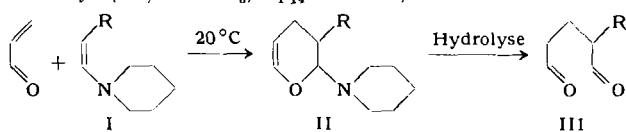
<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4088 [1904]. — <sup>2)</sup> H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 [1960].

## Dien-Synthesen mit Acrolein und Vinylaminen

Von Priv.-Doz. Dr. G. OPIZ und J. LÖSCHMANN

Chemisches Institut der Universität Tübingen

$\alpha,\beta$ -ungesättigte Amine (I) eignen sich vorzüglich zu Dien-Synthesen mit Acrolein. Sie sind bedeutend reaktionsfähiger Dienophile als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Äther, die bei 140–180 °C umgesetzt werden müssen. So geht 1-Piperidino-propen-(1) (I, R = CH<sub>3</sub>) mit Acrolein bereits bei Raumtemperatur eine Diels-Alder-Reaktion ein, die in 86-proz. Ausbeute zu 2-Piperidino-3-methyl- $\Delta^5$ -dihydropyran (II, R = CH<sub>3</sub>) führt. Das Additionsprodukt vom K<sub>p12</sub> = 105 °C zeigt im IR-Spektrum wie das unsubstituierte Dihydropyran eine Doppelbindungsbande bei 1650 cm<sup>-1</sup> und keine Carbonylbande, woraus hervorgeht, daß die Addition nicht im Sinne einer Michael-Reaktion erfolgt ist. II (R = CH<sub>3</sub>) liefert sowohl bei der katalytischen Druckhydrierung als auch mit LiAlH<sub>4</sub> 4-Methyl-5-piperidino-pentanol-(1) (K<sub>p12</sub> 132 °C, 90 % bzw. 57 % Ausb.) und bei der sauren Hydrolyse in 90-proz. Ausbeute  $\alpha$ -Methyl-glutaraldehyd (III, R = CH<sub>3</sub>, K<sub>p14</sub> 81–82 °C).



Mit den Piperidin-Enaminen höherer Aldehyde wie Butyraldehyd, Valeraldehyd und Isovaleraldehyd verläuft die Dien-Synthese ebenfalls glatt unter den gleichen milden Bedingungen. Die als farblose Flüssigkeiten anfallenden Dihydropyran-Basen II (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, K<sub>p1</sub> 45–46 °C, 81 % Ausb.; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, K<sub>p1</sub> 85–86 °C, 79 %; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>p1</sub> 80–82 °C, 73 %) werden durch kalte verd. Salzsäure zu  $\alpha$ -Athyl- (K<sub>p1</sub> 43–44 °C, 79 %),  $\alpha$ -Propyl- (K<sub>p1</sub> 67 bis 68 °C, 80 %) und  $\alpha$ -Isopropyl-glutaraldehyd (K<sub>p1</sub> 57–58 °C, 76 %) hydrolysiert. Zur Darstellung der Dialdehyde III erübrigt sich die Isolierung der Basen II. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Propyl-glutaraldehyd erreicht dann 80 % bezogen auf I (R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). — Weniger glatt addieren sich Enamine des Typs I an Methacrolein, Crotonaldehyd, Vinylketone und andere Aczeptoren mit polarer Doppelbindung.

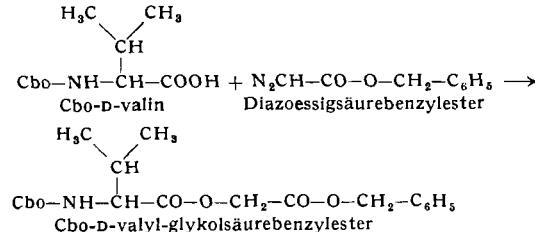
Eingegangen am 15. Juli 1960 [Z 932]

## Synthese heteromerer Peptide mit Hydroxysäuren als Heterobestandteil

Von Dr. H. GIBIAN und Dipl.-Chem. K. LÜBKE

Hauptlaboratorium der Schering A.-G., Berlin

Die Bedeutung, welche die Polypeptidwirkstoffe in den letzten Jahren erlangten, läßt auch die Synthese heteromerer Peptide mit Hydroxysäuren als Heterobestandteil (Peptolide<sup>1)</sup>) interessant erscheinen. M. M. Schemjakin<sup>2)</sup> hat über Synthesen derartiger Verbindungen berichtet, leider ohne experimentelle Angaben. Die bereits von Th. Curtius<sup>3)</sup> beschriebene Reaktion von Carboxyl-Gruppen mit Diazoessigsäure-äthylester konnte so modifiziert werden, daß durch Umsatz N-geschützter Aminosäuren z. B. mit Diazoessigsäureestern in guter Ausbeute zum Aufbau höherer Peptolide geeignete Ausgangsstoffe erhalten werden:



Nach Abspaltung der N-Schutzgruppe, bzw. unter geeigneten Bedingungen nach Hydrogenolyse des Benzylesters, können diese Verbindungen analog einer Peptidsynthese zu höheren Peptoliden umgesetzt werden.

Auf diesem Wege wurden Tri-, Tetra-, Penta- und Hexapeptolide erhalten, die auch cyclisiert werden können.

Eingegangen am 15. Juli 1960 [Z 933]

<sup>1)</sup> D. W. Russel u. M. E. Brown, Biochim. Biophys. Acta 38, 382 [1960]. — <sup>2)</sup> M. M. Schemjakin, Angew. Chem. 72, 342 [1960]. — <sup>3)</sup> Th. Curtius u. N. Schwan, J. prakt. Chem. 51, 353 [1895].