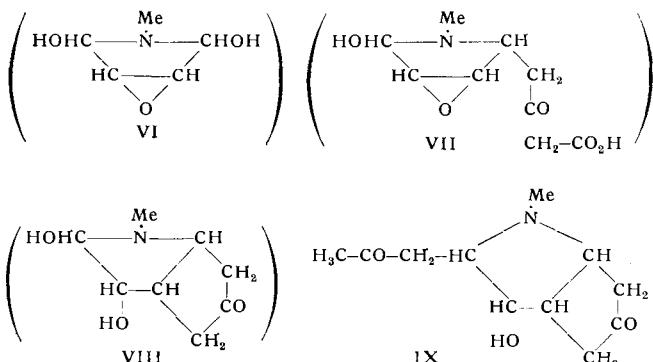


der Synthese der Base vom Fp 146° ist demnach der Aldehydammoniak VI, als nächstes die durch Umsetzung mit einer CH_2 -Gruppe der Acetondicarbonsäure entstehende Verbindung der Formel VII anzunehmen.



Verwendet man als Reaktionspartner Bernsteinsäure-, Äpfelsäure- oder Weinsäure-dialdehyd¹²⁾, so schließen die VI und VII analogen Zwischenprodukte ohne Schwierigkeit den Ring des Tropan-Systems nach der einzigen noch reaktionsfähigen Stelle der Moleköl, der zweiten Aldehydammoniak-Gruppierung, zu Tropinon und seinem Oxy-Derivaten. In VII kann dagegen die CH_2 -Gruppe der β -Ketosäure-Gruppierung nicht nur mit der Aldehydammoniak-Gruppierung, sondern auch mit dem räumlich ebenso leicht und aus nicht genau angebbaren Spannungsgründen offenbar noch viel leichter erreichbaren Oxo-Ring zu VIII reagieren¹³⁾, das nun noch einmal an der Aldehydammoniak-Gruppierung mit einem zweiten Mol Aceton-dicarbonsäure unter Abspaltung von H_2O und CO_2 reagiert. Dem Endprodukt, der Base vom Fp 146°, kommt nach dieser u. E. allein möglichen Auffassung die Konstitutionsformel IX zu.

Für die Biogenese des Scopolamins folgt daraus, daß nicht etwa in der Zelle durch Zusammentreffen von *cis*-Oxo-bernsteinsäure-dialdehyd (II) mit Methylamin und Acetondicarbonsäure zunächst Scopinon(III) entstehen kann. Trotzdem kann man auch

¹²⁾ Oder auch Glutardialdehyd, wobei Pseudopelletierin entsteht.

¹³⁾ Die an sich auch denkbare Anlagerung in der entgegengesetzten Richtung würde zu einem Brückenringssystem mit einem 7-Ring führen. Demgegenüber erscheint die Bildung von IX stereochemisch wesentlich begünstigt.

nach den vorstehenden Befunden die eingangs erwähnte allgemeine Hypothese über die Biogenese der Tropan-Alkaloide noch aufrecht erhalten. Sie bedarf nur der Einschränkung, daß bei der Biogenese des Scopinons bzw. des Scopolamins der Oxo-Ring nicht von dem „Baustein“ mitgebracht werden kann, sondern daß er erst nachträglich an dem fertigen Tropan-System — möglicherweise durch Wasserabspaltung aus Teloidinon oder Teloidin bzw. Meteloidin — entsteht.

Eingegangen am 13. Oktober 1952 [Z 46]

Indikator für die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Reagenz

Von Dr. EDGAR FISCHER, Mainz
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Die direkte Wasserbestimmung nach Karl Fischer¹⁾ hat in den letzten Jahren wegen ihrer Einfachheit und großen Anwendungsbreite zunehmend Verbreitung gefunden. Leider war bisher kein geeigneter Indikator zur Erkennung des Endpunktes bei dieser Titration bekannt²⁾. Der Umschlag verläuft dabei von gelb nach braun bzw., bei der Rücktitration, umgekehrt. Auch bei Tageslicht und bei einer von vorneherein ungefärbten Lösung ist dieser Punkt nicht leicht zu erkennen. Bei ungünstigen Bedingungen, zumal bei stark farbigen Lösungen, kann er sehr genau potentiometrisch bestimmt werden³⁾. Wie nun gefunden wurde, kann der Endpunkt auch unter weniger günstigen Bedingungen mit dem Auge erkannt werden, wenn einige Tropfen einer Lösung von Methylenblau in absolutem Methanol oder Pyridin bei der Titration zugesetzt werden. Die Lösung wird dann bei der Zugabe des Reagenz sehr rasch grün, kurz vor dem Endpunkt dunkelgrün und bei weiterem Zusatz dichroitisch: in der Aufsicht dunkelgrün, im durchfallenden Licht erscheint sie bordeauxrot. Diese Farbveränderung ist reversibel. An Stelle von Methylenblau sind für diesen Zweck noch einige weitere andere Farbstoffe, die mit Jod leicht zerfallende Additionsverbindungen geben, brauchbar, bieten aber keine besonderen Vorteile. Die optimal zuzugebende Menge der Farbstofflösung ist etwas von der Eigenfärbung der ursprünglichen Lösung abhängig und durch Probieren leicht zu ermitteln. Diese Methode erlaubt in vielen Fällen bei der Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Reagenz ohne elektrometrische Endpunktsbestimmung auszukommen.

Eingeg. am 26. September 1952 [Z 44]

¹⁾ K. Fischer, diese Ztschr. 48, 394 [1935].

²⁾ E. Eberius, diese Ztschr. 64, 195 [1952].

³⁾ J. Mitchell jr., Analyt. Chemistry 23, 1071 [1951].

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Aachen

am 22. Juli 1952

F. ARNDT, Istanbul: Die Gruppen Carbonyl, Sulfonyl, Sulfoxid und Thiocarbonyl.

Vortr. berichtet über sein Referat und die anschließenden Diskussionen auf dem Symposium über organische Schwefel-Chemie an der Indiana-Universität in Amerika 1951, auf dem die Probleme der Sulfonyl- und Sulfoxyl-Gruppe international erörtert wurden.

Die Sulfonyl-Gruppe SO_2 zeigt keine der für Carbonyl typischen (elektromeren) Einlagerungs-, Substitutions- und Kondensationsreaktionen. Selbst Grignardreagens läßt die Sulfonyl-Gruppe als solche intakt, und Sulfochloride, im Gegensatz zu Carbonsäurechloriden, reagieren nicht mit Diazomethan (Arndt u. Scholz). Während die Acidität von β -Dicarbonylverbindungen auf Enolisierung, also auf elektromeren Veränderungen der Carbonyl-Gruppe beruht, acidifiziert die Sulfonyl-Gruppe lediglich induktiv die benachbarte proton-tragende Gruppe, ohne selber elektromer verändert, z. B. enolisiert, zu werden. Dies folgt u. a. aus folgenden Befunden:

Mit Diazomethan entsteht nie ein O-Methyl-Derivat der Sulfonyl-Gruppe, sondern das benachbarte C oder N wird methyliert (Arndt u. Martius). Während bicyclische β -Diketone kaum sauer sind, weil die Enolisierung (bzw. für die Löslichkeit in Lauge die Enolatisierung) hier dadurch blockiert ist, daß das Brückenkopf-CH nach der Bredtschen Regel keine Doppelbindung eingehen kann (Bartlett, Theilacker), sind bicyclische β -Disulfone ebenso sauer wie offene C-alkylierte Disulfone (Doering).

Die Tatsache, daß das S-Atom in Sulfoxiden und Sulfinsäure-Derivaten Zentrum optischer Asymmetrie sein kann, zeigt, daß die früher angenommene strukturelle Analogie von Sulfoxiden und Ketonen nicht besteht.

All diese Unterschiede schienen gut erklärt durch die Oktettformeln von Lewis und Langmuir, nach denen diese Gruppen keine

aufrichtbaren S=O-Doppelbindungen, sondern semipolare Einfachbindungen enthalten. Im letzten Jahrzehnt haben jedoch die Arbeiten von Pauling, Sutton, Koch u. a. gezeigt, daß die S=O-Beziehung in der Sulfonyl-Gruppe keine Ähnlichkeit mit der wirklichen semipolaren Einfachbindung zwischen N und O in den Aminoxydien hat. Die S=O-Beziehung im Sulfonyl ist also weder eine klassische Doppelbindung, noch eine semipolare Einfachbindung, sondern eine sehr enge und feste Bindungsart, die heute noch nicht endgültig formuliert werden kann und die im Grundzustand der Moleköl nicht veränderlich ist; hieraus kann man das Fehlen von chemischen elektromeren Effekten verstehen. Im optischen Verhalten steht die Sulfonyl-Gruppe der Carbonyl-Gruppe näher als im chemischen, indem sie optische Konjugationseffekte zeigt (Arndt u. Martius, Rothstein, Eistert, Carmack, Fehnel u. a.). Diese beruhen vielfach auf Benutzung der freien 3d-Bahnen ohne Mitwirkung der S=O-Bindung (Waugh); jedenfalls können in den angeregten Zuständen die Elektronen sich über die Sulfonyl-Gruppe ausbreiten.

Wenn das Nichtreagieren von Sulfochloriden mit Diazomethan auf dem Fehlen von aufrichtbaren Doppelbindungen beruhte, so sollten nach dem Oktettpostulat auch Sulfinsäure-chloride nicht reagieren. In Wirklichkeit reagiert p-Toluolsulfinsäure-chlorid (Versuche mit H. Scholz u. E. Ayga) mit Diazomethan sogar noch lebhaft als Carbonsäurechloride, aber der Verlauf der Reaktion ist anders: Hauptprodukt ist hier das Chlormethyl-sulfoxid, $\text{R}-\text{SO}-\text{CH}_2\text{Cl}$, daneben entstehen Diazo-Verbindungen $\text{R}-\text{SO}-\text{CH}_2\text{N}_2$, die mit H_2SO_4 keine Gruppe CH_2OH sondern unter Abspaltung von Formaldehyd $\text{R}-\text{SO}_2-\text{SR}$ geben. Es kann noch nicht entschieden werden, ob das Diazomethan an einer etwaigen S=O-Doppelbindung oder an dem einsamen S-Elektronenpaar angreift; für letztere Annahme spricht, daß auch Chloride $\text{R}-\text{S}-\text{Cl}$ analog reagieren. Jedenfalls fehlt der Sulfoxid-Gruppe der Konjugationseffekt, welcher die Diazoketone stabilisiert. [VB 412]