

Tabelle 2 zeigt Ergebnisse. Dabei wurde ein praktisch Schwefel-freies monomeres Styrol mit steigenden Zusätzen Schwefel-haltiger Produkte wie Thiophen bzw. Thioharnstoff versehen. Die Werte zeigen eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Substanz	mg S/kg gegeben	mg S/kg gefunden
Styrol allein	—	0,3–0,4
Styrol + Thiophen	1,7	2,0–2,1
Styrol + Thiophen	3,5	3,6–3,8
Styrol + Thiophen	7,9	7,6–8,2
Styrol + Thiophen	33,4	33,3–34,1
Styrol + Thiophen	58,0	57,4–57,8
Styrol + Thioharnstoff	1,4	1,6–1,8
Styrol + Thioharnstoff	9,1	8,5–9,0
Styrol + Thioharnstoff	27,8	29,0–29,0
Styrol + Thioharnstoff	44,9	44,2–44,9

Tabelle 2
Testverbrennungen mit Trübungstitrationen

Damit war die Brauchbarkeit des Verfahrens für die Schwefel-Spurenbestimmung hinreichend erwiesen. Die große Empfindlichkeit gestattet das Verbrennen relativ kleiner Substanzmengen. Bei Anwendung von 10 g lassen sich noch Schwefel-Mengen von 1 mg/kg sicher bestimmen.

Weitere Anwendungen seien nur kurz angedeutet: In flüchtigen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure können geringe Mengen Schwefelsäure nach Zugabe von wenig Natriumchlorid und dem Abdampfen der Säuren in gleicher Weise titriert werden. In den Neutralsalzen dieser Säuren kann das Sulfat ebenfalls erfaßt werden, wenn zuvor durch Kationenaustausch daraus die freien Säuren hergestellt wurden. Sulfat in Trink- und Gebrauchswässern bestimmt man zweckmäßig auch nach einer Austauscherbehandlung, da die Salze dieser Wässer häufig nicht in 90% Methanol löslich sind. Man kommt dabei mit wenig Wasser und sehr kleinen Harzmengen aus, so daß diese zusätzliche Behandlung eine nur geringe zeitliche Belastung darstellt.

Ausführung der Bestimmung bei organischen Substanzen

1) Vorgabelösung. Man bereitet eine Stammlösung, die 1:10 zur Vorgabelösung verdünnt wird. 50 g NaCl p.a. + 31,2 ml n/1 H_2SO_4 auf 5 l. Vorgabelösung: 100 ml Stammlösung auf 1 l; 10 ml enthalten 100 γ S und 10 mg NaCl. — 2) NaCl-Lösung. 10 g NaCl p.a. / 1 l. 1 ml enthält 10 mg NaCl. — 3) Elektrolytlösung. Stammlösung = 200 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 35 g NH_4Cl / 1 l, davon 100 ml / 1 l. Man gibt NH_3 hinzu, bis $pH = 8-8,2$ (alles p.a.) — 4) $BaCl_2$ -Maßlösung. 0,382 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ p.a. / 1 l. 1 ml entspricht genau 50 γ Schwefel. — 5) Methanol. Rein, destilliert, bzw. p.a.-Qualität.

Etwa 10 g Substanz werden in einer der üblichen Apparaturen verbrannt. Die Vorlagelösung (dest. Wasser + wenig Perhydrol) wird zunächst durch Weißbandfilter filtriert, dann als Ganzes oder im aliquoten Teil eingedampft, nachdem man entweder — bei sehr kleinen Sulfat-Mengen — genau 10 ml Vorgabelösung, oder — bei Mengen über 100 γ Schwefel — 1 ml NaCl-Lösung zugesetzt hat. Eingedampft wird auf einer elektrischen Heizplatte unter Ausschluß Schwefel-haltiger Dämpfe bis fast zur Trockene. Letzte Feuchtigkeitsmengen werden im Trockenschrank bei 150 °C entfernt. Der Rückstand darf nicht mehr nach Salzsäure riechen. Dann werden 3 ml Elektrolytlösung und aus einer Bürette zunächst etwa 10 ml Methanol zugegeben, um den Rückstand zu lösen. Die Lösung wird in eine Titrierküvette gegeben. Durch Nachspülen mit 2x10 ml Methanol werden 33 ml Lösung erhalten, die 90% Methanol enthalten. Beim Spektralphotometer nach Kortüm haben die 20 mm-Titrierküvetten bis zur Marke gerade dieses Volumen. Nach dem Einsetzen der Küvette in das Photometer wird gemessen. Vor die Lichtquelle setzt man ein Blaufilter (BG 12 von Schott) und kompensiert das Gerät mit der zunächst noch klaren Lösung. Aus einer Mikrobürette mit 10 ml-Gesamtinhalt läßt man 0,5 ml Bariumchlorid-Lösung zulaufen, streift mit einem dünnen Glasstab den etwa anhaftenden Tropfen ab und bringt ihn in die Küvette. Es wird gerührt, der Glasstab herausgenommen und sodann die Extinktion gemessen. Die Titration wird fortgesetzt, bis 3 oder 4 Punkte erhalten werden, bei denen die Extinktion nicht mehr zunimmt. Man trägt die Meßpunkte in Abhängigkeit vom Reagenzverbrauch auf. Die Kurve besteht aus zwei linearen Ästen, deren Schnittpunkt der Äquivalenzpunkt ist. Vom Reagenzverbrauch werden gegebenenfalls genau 2 ml für die Vorgabe der 100 γ Schwefel abgezogen. Der verbleibende Reagenzverbrauch wird mit 50 multipliziert und ergibt die γ Schwefel, die in der Einwaage vorhanden waren.

Eingeg. am 5. Dezember 1952 [A 482]

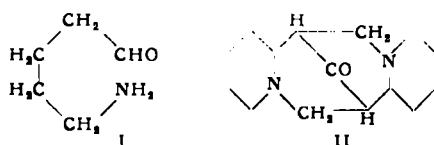
Zuschriften

Die Kondensation von Δ^1 -Piperidein mit Acetondicarbonsäure und Formaldehyd

Von Prof. Dr. CL. SCHÖPF, Dipl.-Chem. G. BENZ, Dipl.-Chem. FR. BRAUN, Dipl.-Chem. H. HINKEL und Dipl.-Chem. R. ROKOHL

Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt

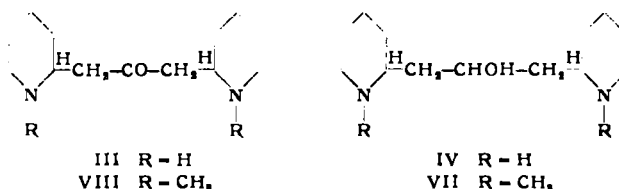
E. Anet, G. K. Hughes und E. Ritchie haben 1950 berichtet¹, daß es ihnen gelungen sei, aus dem durch Verseifung des entsprechenden Diäthylacetals dargestellten δ -Aminoaldehyd (I) durch Kondensation mit Aceton-dicarbonsäure und anschließend mit Formaldehyd eine Verbindung vom Fp 135 °C zu erhalten, die sie für mit 1 Mol Kristallwasser kristallisierendes 8-Oxo-sparteine (II; $C_{15}H_{24}ON_2$) hielten. Bei der Clemmensen-Reduktion dieser Base isolierten sie ein Dipikrat vom Fp 205–207 °C, das sie als Dipikrat des racem. Sparteins (II; CH_2 statt CO) ansahen, für das in der Literatur der gleiche Fp angegeben ist².



¹) Austral. J. sci. Res., Ser. A 3, 635 [1950]; vorl. Mittellg. Nature [London] 165, 35 [1950].

²) N. J. Leonard u. R. E. Beyler, J. Amer. chem. Soc. 70, 2298 [1948]; F. Šorm u. B. Keil, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12, 657 [1947]; 13, 544 [1948]; G. R. Clemo, R. Raper u. W. S. Short, J. chem. Soc. [London] 1949, 663.

Wir haben im Rahmen der Kondensationen von Δ^1 -Piperidein mit β -Ketonsäuren³) unter zellmöglichen Bedingungen auch die Kondensation mit Aceton-dicarbonsäure untersucht und dabei bei pH 11,5 und 25 °C die beiden wegen der Anwesenheit zweier gleichwertiger asymmetrischer Kohlenstoffatome theoretisch möglichen, stereoisomeren 1,3-Bis-(α -piperidyl)-propanone-(2) der Formel III erhalten⁴). Das eine, bereits von Anet und Mitarbeitern als Dipikrolonat vom Fp 231–232 °C beschriebene¹) Isomere (Fp des Hydrobromids 229 °C, des in Aceton schwer löslichen, in zwei Modifikationen erhältlichen Dipikrats 195 °C bzw. 182 °C) liefert bei der Reduktion der Keto-Gruppe zwei stereoisomere Alkohole (α -Form Fp 80 °C, β -Form 57 °C) und erweist sich so als die meso-Form von III. Das andere Isomere (Fp Hydrobromid 251 °C, Pikrat 179 °C), das die racem-Form von III darstellt, liefert bei der Reduktion, wie zu erwarten, einen einheitlichen Alkohol vom Fp 95 °C. Beide Propanone gehen beim Stehen in wäßriger Lösung bei pH 7–11 z.Tl. wechselseitig ineinander über.

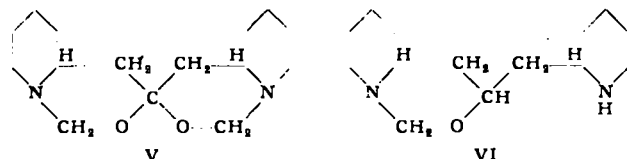


³) Z. B. mit Acetessigsäure zu Isopelletierin; vgl. diese Ztschr. 61, 31 [1949].

⁴) Vgl. Vortragsreferat R. Rokohl, ebenda 62, 452 [1950].

Kondensiert man die racem-Form des Propanons III in wässriger Pufferlösung vom p_H 5 oder 11,5 mit 2 Mol Formaldehyd bei 25 °C, so erhält man quantitativ die von E. Anet und Mitarbeitern¹⁾ beschriebene Verbindung, für die wir den Fp 133 °C fanden (Mischprobe mit einem nach den Angaben von Anet und Mitarbeitern dargestellten Vergleichspräparat, bei dem nur statt des Acetals von I als Ausgangsmaterial Δ^1 -Piperidin verwandt wurde). Sie enthält jedoch, wie im übrigen schon aus den Angaben der Literatur zu entnehmen ist, kein Kristallwasser, und besitzt die gegenüber der des Oxo-sparteins um 1 H₂O reichere Summenformel C₁₅H₂₈O₂N₂. Analog erhält man aus der meso-Form des Propanons III mit 2 Mol Formaldehyd als Hauptprodukt eine in reiner Form bei 80 °C schmelzende Verbindung der gleichen Summenformel.

Für beide Verbindungen haben wir jetzt die schon früher vermutete⁴⁾ Konstitution V bewiesen. Die fast identischen Ultrarotspektren zeigen im Gegensatz zu denen der erwähnten Propanone (III) und Propanole (IV) keine OH-, keine NH- und keine CO-Grundschiwingung. Mit der Formel V stimmt ferner überein, daß beide Verbindungen in wässriger Lösung bei p_H 3–5 in Gegenwart von Dimedon schon bei Zimmertemperatur glatt 2 Mol Formaldehyd unter Rückbildung des racem- bzw. meso-Propanons (III) wieder abspalten. Mit Natriumamalgam werden aus beiden Verbindungen unter Abspaltung von 1 Mol Formaldehyd und Aufnahme von 2 H-Atomen Basen der Konstitution VI erhalten, von denen die aus der racem. Base V vom Fp 133 °C erhaltene Base VI mit Dimedon bei p_H 3–5 ein weiteres Mol Formaldehyd unter Bildung des racem. Alkohols IV (Fp 95 °C) abspaltet. Mit LiAlH₄ wird aus den Verbindungen der Formel V das 1,3-Bis-(N-methyl- α -piperidyl)-propanol-(2) (VII) erhalten, und zwar, wie zu erwarten, aus der Base C₁₅H₂₈O₂N₂ vom Fp 133 °C der racem. Alkohol (VII) und aus der Base C₁₅H₂₈O₂N₂ vom Fp 80 °C einer der beiden theoretisch möglichen, stereoisomeren meso-Alkohole. Diese Alkohole (VII) ließen sich auch durch Methylierung der oben erwähnten Alkohole der Konstitution IV vom Fp 95 °C bzw. 80 °C mit Formaldehyd und Ameisensäure darstellen.



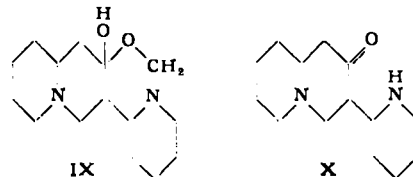
Die Clemmensen-Reduktion der bei 133 °C schmelzenden Verbindung C₁₅H₂₈O₂N₂ der Konstitution V ergab in ausgezeichneter Ausbeute als Reduktionsprodukt eine Base, deren Dipikrat in Übereinstimmung mit den Angaben von Anet und Mitarbeitern¹⁾ bei 206–208 °C schmolz. Dieses Dipikrat gibt jedoch eine starke Fp-Erniedrigung mit *d,l*-Sparteindipikrat vom Fp 205–207 °C⁵⁾. Außerdem besitzt die zugehörige Base die Summenformel C₁₅H₂₈O₂N₂; sie enthält also 1 H₂O mehr als der Summenformel des Sparteins entspricht. Spartein oder ein Isomeres konnte auch nicht in Spuren gefunden werden.

Dieses in quantitativer Ausbeute entstehende Reduktionsprodukt ist nun überraschenderweise ein Keton, dessen CO-Gruppe durch das Ultrarotspektrum, durch Reduktion zum Alkohol und durch Wolff-Kishner-Reduktion nachgewiesen wurde. Es hat sich in jeder Hinsicht als identisch erwiesen mit demjenigen der beiden stereoisomeren 1,3-Bis-(N-methyl- α -piperidyl)-propanone-(2) (VIII), das bereits zweimal in der Literatur beschrieben wurde^{6,7)} (Fp des Dipikrats nach⁶⁾ 206–207 °C, nach⁷⁾ 203–204 °C). Diese Verbindung ist aber nicht, wie man nach ihrer Bildung aus einer racem-Form erwarten sollte, die racem-, sondern die meso-Form von VIII, wie wir jetzt durch Reduktion zu zwei stereoisomeren Alkoholen einwandfrei nachgewiesen haben. Die Clemmensen-Reduktion verläuft also in zweierlei Hinsicht in völlig überraschender Weise: sie liefert ein Keton, und ferner tritt ein quantitativer Übergang aus der racem- in die meso-Reihe ein.

Die Verbindungen der Konstitution V zeigen auch sonst eine Reihe von überraschenden Umsetzungen, die zunächst die Konstitutionsaufklärung erheblich erschweren. Hierüber wird später berichtet werden. Eigenartig sind auch die Stabilitätsverhältnisse der Basen der Formel V. So vertragen sie z. B. mehrstündiges Kochen mit 20proz. Salzsäure, während sie im physiologischen p_H -Bereich schon bei Zimmertemperatur zerfallen, die empfindlichere meso-Base vom Fp 80 °C sogar so leicht, daß sie

z. B. schon beim Versuch, ein Pikrat darzustellen, 2 Mol Formaldehyd unter Bildung des Dipikrats des meso-Propanons III abspaltet. Mit allen erwähnten Verbindungen wurden sehr zahlreiche Umsetzungen durchgeführt, die wir an anderer Stelle ausführlich beschreiben werden.

Variiert man bei der erwähnten Kondensation der Propanone der Formel III mit Formaldehyd die Bedingungen (z. B. das p_H oder die Reaktionstemperatur) etwas, so entstehen neben den erwähnten Verbindungen der Konstitution V noch mindestens drei weitere, isomere Basen. So haben wir u. a., vorzugsweise aus der meso-Form von III, bei p_H 7–9 unter physiologischen Bedingungen eine Base der Summenformel C₁₅H₂₈O₂N₂ vom Fp 154 °C erhalten, deren Verhalten und Ultrarotspektrum dafür spricht, daß ihr die Konstitution IX zukommt. Sie spaltet in wässriger



Lösung bei p_H 3–5 leicht 1 Mol Formaldehyd ab unter Bildung eines Ketons der wahrscheinlichen Konstitution X. Möglicherweise läßt sich dieses Keton in Beziehung setzen zu dem Alkaloid Piptanthin, für das das gleiche Ringsystem angenommen wird⁸⁾.

Zwei weitere Basen der gleichen Summenformel C₁₅H₂₈O₂N₂ (Fp 152 °C bzw. 137 °C), die mit den erwähnten Verbindungen vom Fp 154 °C bzw. 133 °C der Formel IX bzw. V eine starke Fp-Erniedrigung geben, entstehen außerdem aus dem meso- bzw. racem-Propanon (III), wenn man die Kondensation mit Formaldehyd bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 90 °C in Essigsäure vornimmt. Die komplizierten Verhältnisse entziehen sich einer kurzen Darstellung. Einem Oxo-sparteins der Summenformel C₁₅H₂₈O₂N₂ sind wir bei den Kondensationen der Propanone III mit Formaldehyd trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen unter physiologischen und nicht physiologischen Bedingungen niemals begegnet. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der vorstehenden Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. Mecke, Freiburg i. Br., danken wir bestens für die Erlaubnis, die Infrarotspektren in seinem Institut aufnehmen zu dürfen, und für die Diskussion der Spektren. Der Fa. Knoll A.-G., Ludwigshafen, sind wir für zahlreiche Mikroanalysen, die in ihrem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. Friedr. Fischer mit außergewöhnlicher Genauigkeit ausgeführt wurden, gleichfalls zu größtem Dank verpflichtet.

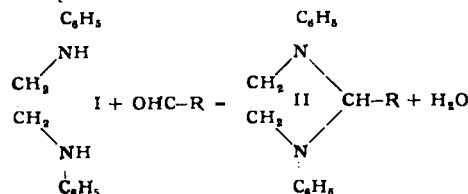
Eingeg. am 19. Februar 1953 [Z 58]

1,2-Dianilino-äthan als Aldehyd-Reagenz

Von Dr.-Ing. H.-W. WANZLICK und Dipl.-Chem. W. LÖCHEL

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

Die seit langem¹⁾ bekannte Reaktion des 1,2-Dianilino-äthans (I) mit Aldehyden:



läßt sich durch geringen Säurezusatz derart beschleunigen, daß sie in verdünnter Lösung schon bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten abläuft. I, aus Äthylendibromid und Anilin bequem darstellbar, dürfte damit das am leichtesten zugängliche Aldehyd-Reagenz sein. Ketone reagieren nicht. Die Glyoxalidine (II) kristallisieren ausgezeichnet, besitzen scharfe und charakteristische Schmelzpunkte und lassen sich durch verdünnte Mineralsäuren wieder aufspalten.

Versuche, die Anwendungsbreite, Empfindlichkeit und präparative Bedeutung der Reaktion aufklären sollen, sind im Gange. Die Ergebnisse sollen möglichst bald veröffentlicht werden.

Eingegangen am 24. Januar 1953 [Z 57]

¹⁾ Wir verdanken Prof. G. R. Clemons eine Probe des von ihm nach²⁾ dargestellten Dipikrats des *d,l*-Sparteins.

²⁾ F. Galinovsky, A. Wagner u. R. Weiser, *Mh. Chem.* 82, 551 [1952].

³⁾ E. Anet, G. K. Hughes u. E. Ritchie, *Austral. J. sci. Res., Ser. A* 3, 336 [1950].

⁴⁾ R. A. Konowalowa, B. Ss. Disskina u. M. Ss. Rabinowitsch, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N.S.)* 78, 705 [1951], zitiert nach *Chem. Zbl.* 1952, I, 372.

⁵⁾ F. Moos, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 20 732 [1887].