

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Oligoamiden<sup>2)</sup>, Oligoestern und Oligopeptiden als Modellen für lineare makromolekulare Substanzen wie Polycaprolactam, Nylon, Terylene, Scidenfibroin wurden einige lineare Oligoester der Terephthalsäure mit Glykol dargestellt, von denen nur der Terephthalsäure-bis-glykolester bekannt war<sup>3)</sup>. Unsere Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Zur besseren Übersicht bedienen wir uns einer vereinfachten Schreibweise, in welcher [T] den Terephthaloyl-Rest und [G] den Glykol-Rest  $-OCH_2CH_2O-$  bedeuten. Die Makromolekel kann dann als  $HO[GT]_nH$  bezeichnet werden. Die Oligoester umfassen Oxyssäuren  $HO[GT]_nH$ , Dicarbonsäuren  $HO[GT]_nT\cdot OH$  und Diole  $H[GT]_nG\cdot H$ . Von den Dicarbonsäuren wurden die drei- und fünfgliedrigen Verbindungen als Dimethylester gewonnen. In der Reihe der Diole kamen wir bis zum neungliedrigen  $H[GT]_4G\cdot H$ . Von der zweigliedrigen Oxyssäure wurden zwei Derivate und das Kaliumsalz analysenrein dargestellt.

Die Oligoester wurden nach zwei Methoden gewonnen:

1.) Synthese durch Aufbau einer Esterbindung nach den üblichen Methoden:

a) Säurechlorid + Alkohol: Verbindungen III, VII der Tab., b) Umestern: Verbindungen I, III, IV, VI, X der Tabelle, c) Alkalisalz + Halogenalkyl: Verbindungen VI, VIII.

2.) Oligokondensation von geeigneten Diolen durch Schmelzen, bis die berechnete Menge Glykol entwichen ist: Verbindungen II, III, IV der Tabelle.

Von der Verbindung I wurden die Diacetyl-Verbindung (Fp 78–79 °C), Dibenzoyl-Verbindung (Fp 102–103 °C) und das Diphenylurethan (Fp 192 °C) dargestellt.

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Versiefungszahl und Schmelzpunkt, einige auch durch Bestimmung der  $R_f$ -Werte (besonders in Phenol-Wasser-Aceton-Gemischen) und durch Debye-Scherrer- und Kratky-Röntgenogramme<sup>4)</sup>, Ultrarotspektrum und Viscosimetrie charakterisiert.

In der Reihe der Oligamide vom Nylontyp<sup>2)</sup> gab bereits der Ester der zweigliedrigen Aminosäure die typischen Röntgenreflexe bei 4,4 und 3,7 Å, wie sie beim makromolekularen Nylon bekannt sind. Auch bei folgenden Oligoestern unserer Tabelle werden im Röntgenogramm<sup>4)</sup> dieselben Weitwinkelreflexe gefunden wie beim Polyterephthalsäureglykolester: Die drei- und fünfgliedrigen Dicarbonsäureester VI und VII und die sieben- und neungliedrigen Diole III und IV. Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung.

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Chemiefonds, Düsseldorf, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingeg. am 10. Januar 1954 [Z 147]

### Mannich-Reaktion mit Malein- und Phthalhydrazid\*)

Von Doz. Dr. H. HELLMANN und I. LÖSCHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Im Rahmen von Untersuchungen über die Mannich-Reaktion mit N-H-aciden Verbindungen als acide Komponente und die Reaktionsweise tert. N-Mannich-Basen bei Kondensationen mit C-H- bzw. N-H-aciden Verbindungen wurden kürzlich die Mannich-Basen des Phthalimids näher untersucht. Es ergab sich, daß die Mannich-Basen dieses cyclischen Amids nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten reagieren wie entspr. C-Mannich-Basen<sup>5)</sup>. Im Hinblick auf den Chemismus der Reaktionen erschien eine Untersuchung der Mannich-Basen von cyclischen Säurehydraziden besonders aufschlußreich – vorausgesetzt, daß die cyclischen Hydrazide überhaupt eine Mannich-Reaktion eingehen. Zunächst wurden zwei Vertreter dieser noch wenig erforschten Verbindungskategorie ausgewählt, die in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben, nämlich Maleinhydrazid durch seine eigenartige wachstumshemmende Wirkung auf Pflanzen<sup>6)</sup> und Phthalhydrazid wie Maleinhydrazid als Ausgangsmaterial in der Heilmittelsynthese<sup>7)</sup>.

<sup>2)</sup> Vgl. P. Rathgeber, Dissertation Heidelberg, Sept. 1953; H. Zahn u. P. Rathgeber, *Melliand Textilber.* 34, 749 [1953]; H. Zahn, P. Rathgeber u. W. Lauer, Vortrag Berlin 9. 4. 1954 (diese Ztschr. 66, 301 [1954]).

<sup>3)</sup> A. Ch. Farthing, Imperial Chemical Industries, Ltd. London, E. P. 623 669 (9. 5. 1947) u. DBP. 905 736 (21. 1. 1954).

<sup>4)</sup> Aufgenommen von Herrn Dr. W. Gerstner.

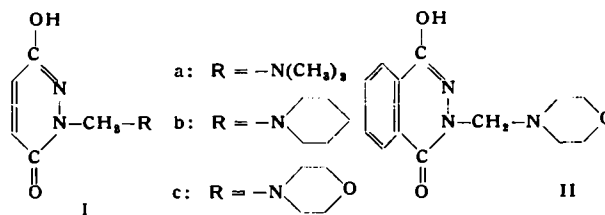
<sup>5)</sup> III. Mittlg. „Über N-Mannich-Basen“.

<sup>6)</sup> H. Hellmann, I. Löschmann u. F. Lingsens, *Chem. Ber.* 87, 1690 [1954].

<sup>7)</sup> D. L. Schoene u. O. L. Hoffmann, *Science* [New York] 109, 588 [1949].

<sup>8)</sup> J. Druey u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* 37, 837 [1954] und frühere Arbeiten.

Es wurde gefunden, daß beide cyclischen Hydrazide glatt die Mannich-Reaktion eingehen können. Man erhält die tert. Mannich-Basen Ib und Ic in praktisch quantitativer Ausbeute, wenn man Maleinhydrazid mit Formalin und Piperidin bzw. Morpholin in molekularem Verhältnis ohne Lösungsmittel und ohne Kondensationsmittel unter Kühlung zusammen gibt. Das Reaktionsgemisch wird unter starker Erwärmung klarflüssig und verfestigt sich bei lebhaftem Anreiben nach wenigen Minuten infolge kristalliner Abscheidung der Base. Zur Bildung von II muß das Gemisch der Komponenten in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt werden und zur Bildung von krist. Ia ist es erforderlich, die alkoholische Lösung der Komponenten einige Tage bei Zimmertemperatur stehen zu lassen. Die Basen werden aus Äthanol in gut kristallisierter Form erhalten.



N-Dimethylaminomethyl-maleinhydrazid (Ia) ( $C_7H_{11}O_2N_3$ ) 169,18; ber. C 49,49, H 6,55, N 24,84, gef. C 49,77, H 6,64, N 24,45. Fp 168 °C.

N-Piperidinomethyl-maleinhydrazid (Ib) ( $C_{12}H_{17}O_2N_3$ ) 209,24; ber. C 57,40, H 7,23, N 20,08, gef. C 57,25, H 7,28, N 19,96. Fp 178 °C.

N-Morpholinomethyl-maleinhydrazid (Ic) ( $C_{10}H_{15}O_3N_3$ ) 211,22; ber. C 51,17, H 6,20, N 19,90, gef. C 51,05, H 6,31, N 20,19. Fp 183 °C.

N-Morpholinomethyl-phthalhydrazid (II) ( $C_{13}H_{15}O_3N_3$ ) 261,27; ber. C 59,76, H 5,79, N 16,08, gef. C 60,02, H 5,94; N 15,97. Fp 184 °C.

Ein ausführlicher Bericht über Synthese, Eigenschaften und Reaktionsweise der Mannich-Basen von cyclischen Hydrazinderivaten mit Diskussion der experimentellen Befunde erscheint demnächst an anderer Stelle.

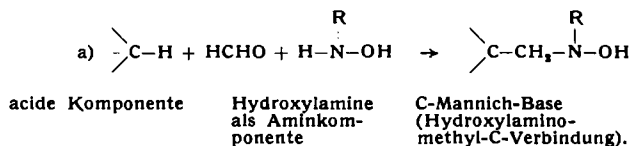
Eingeg. am 7. Januar 1955 [Z 146]

### N-Substituierte Hydroxylamine als acide Komponente in der Mannich-Reaktion\*)

Von Dozent Dr. HEINRICH HELLMANN und KARL TEICHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Hydroxylamin und seine Abkömmlinge sind bisher nur als Amin-Komponente in der Mannich-Reaktion verwendet worden. *Betti*<sup>1)</sup> und *Hartough*<sup>2)</sup> haben unsubstituiertes Hydroxylamin mit Formaldehyd und  $\beta$ -Naphthol bzw. Thiophen kondensiert. In der *Sandmeyer*schen Aldehydsynthese<sup>3)</sup> werden m-Phenylhydroxylamin-sulfonsäuren mit Formaldehyd und Phenolen bzw. Anilinen zur Reaktion gebracht, wobei primär Phenylhydroxylaminomethyl-phenole bzw. -aniline gebildet werden dürften. *Thesing*, *Uhrig* und *Müller*<sup>4)</sup> beschreiben die Kondensation von Methyl- und Cyclohexyl-hydroxylamin mit Formaldehyd und Indol, Acetophenon, Cyclohexanon, Benzoylessigester, Dimethylanilin und Antipyrin zu disubstituierten Hydroxylaminen. Bei all diesen Kondensationen werden Stoffe mit reaktivem Wasserstoff am Kohlenstoff als acide Komponente verwendet:



Mannich-Reaktionen mit Hydroxylaminen als acide Komponente sind noch nicht bekannt geworden. Im Rahmen unserer Untersuchungen über N-Mannich-Basen haben wir entspr. Versuche angestellt und dabei gefunden, daß  $\beta$ -Arylhydroxylamine

<sup>\*)</sup> IV. Mittlg. „Über N-Mannich-Basen“.

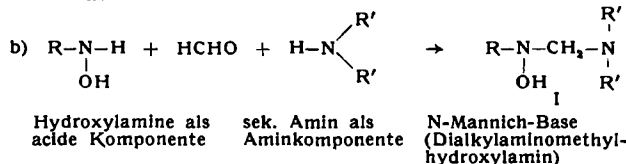
<sup>1)</sup> M. Betti, *Gazz. chim. Ital.* 36, 1, 388 [1906].

<sup>2)</sup> H. D. Hartough, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1355 [1947].

<sup>3)</sup> Vgl. O. Bayer in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organ. Chemie*, 4. Aufl. VII/1 (Stuttgart 1954), S. 39.

<sup>4)</sup> J. Thesing, H. Uhrig u. A. Müller, diese Ztschr. 67, 31 [1955].

und Hydroxamsäuren glatt mit Formaldehyd und sekundären Aminen zu den erwarteten N-Mannich-Basen (I) umgesetzt werden können:



Als Beispiele seien genannt:

N-Piperidinomethyl-phenylhydroxylamin, Fp 100 °C  
N-Morpholinomethyl-phenylhydroxylamin, Fp 106–107 °C

N-Piperidinomethyl-p-tolylhydroxylamin, Fp 96 °C  
N-Morpholinomethyl-p-tolylhydroxylamin, Fp 98–99 °C  
N-Dimethylaminomethyl-benzsulphydroxamsäure, Fp 122 °C  
N-Piperidinomethyl-benzsulphydroxamsäure, Fp 127 °C  
N-Morpholinomethyl-benzsulphydroxamsäure, Fp 152 °C  
Piperazino-bis-(methyl-benzhydroxamsäure), Fp 156 °C

Während die N-Mannich-Basen der  $\beta$ -Arylhydroxylamine labile Substanzen darstellen, welche sich leicht unter Bildung von Isonitrilen und Glyoxal-bis-phenylnitronen zersetzen, zeichnen sich die genannten Dialkylaminomethyl-hydroxamsäuren durch Beständigkeit aus. Über Synthese, Eigenschaften und Reaktionsweise der N-Mannich-Basen von Hydroxylamin-Verbindungen werden wir demnächst ausführlich berichten.

Eingeg. am 15. Januar 1955 [Z 148]

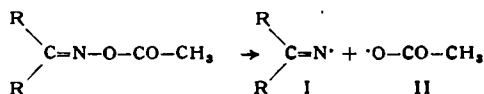
## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Hannover

18. November 1954

W. THEILACKER, Hannover: Radikalzerfall bei Oximen und ihren Derivaten.

Außer der Beckmannschen Umlagerung, die von einer ionogenen Spaltung (Heterolyse) eingeleitet wird, ist bei Oximen auch ein Zerfall in Radikale (Homolyse) möglich. Während die erstere besonders bei Derivaten starker Säuren eintritt bzw. über diese verläuft, tritt der Radikalzerfall bei Derivaten schwacher Säuren und den Oximen selbst in den Vordergrund. Die durch Erhitzen hervorgerufene homolytische Spaltung führt bei Ketoxim-acetaten zu einem Diaryl-, Alkylaryl- bzw. Dialkyl-methylen-stickstoff-Radikal (I) und einem Acetoxyl-Radikal (II), die sich durch



Polymerisation von Acrylnitril und durch Abfangreaktionen nachweisen lassen. I und II wandeln sich sekundär um, wobei eine beträchtliche Verharzung eintritt und offenbar aus I intermediär durch tautomere Umwandlung Kohlenstoff-Radikale entstehen können. Durch Kupfer-Pulver lassen sich die Acetoxyl-Radikale abfangen; außerdem wird die Homolyse durch Kupfer spezifisch katalysiert, so daß sie schon bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Auf diese Weise wird die Harzbildung zurückgedrängt und die sekundäre Umwandlung von I verläuft einfacher. Während die durch eine Heterolyse eingeleitete Beckmannsche Umlagerung bei Ketoximen stets zu einer Änderung des Keton-Gerüsts führt, bleibt diese bei der homolytischen Spaltung in der Regel erhalten, so daß sich die beiden Reaktionstypen scharf unterscheiden lassen.

A. SCHÖBERL, Hannover: Über Kondensationsreaktionen an Mercapto-carbonsäuren.

Es wurde zusammenfassend über die Versuche (gemeinsam mit G. Wiehler) zur Dehydratisierung von Thioglykolsäure berichtet, die zu den Kondensationsprodukten Poly-thioglykolsäure-ester und zu dem interessanten Dithio-glykolid führt<sup>1)</sup>. Es bestehen Beziehungen zu der oft untersuchten Wasserabspaltung aus Oxy-carbonsäuren. Die Wasserabspaltung aus Thioglykolsäure bei höherer Temperatur führt primär nur zu linearen Poly-thioglykolsäure-estern, die durch Behandlung mit organischen Lösungsmittelkombinationen in Produkte mit verschiedenem Molekulargewicht aufgeteilt werden können. Bei ihrer Darstellung muß das Wasser aus dem Gleichgewicht rasch entfernt werden. Die üblichen Katalysatoren sind hier unbrauchbar, bzw. führen zur Zersetzung. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich die Dehydratisierung katalysieren durch HCl, HBr und besonders gut durch das BF<sub>3</sub>-Ätherat. Sie führt in diesem Fall aber zu einer Mercaptol-Bildung, da das primär entstehende Dithio-glykolid sich mit überschüssiger Thioglykolsäure kondensiert. BF<sub>3</sub>-Ätherat ist also ein wirksamer Katalysator für die Kondensation zwischen Ketonen und Mercaptanen<sup>2)</sup>. HCl und BF<sub>3</sub>-Ätherat katalysieren auch die Alkohol-Abspaltung aus Thioglykolsäure-estern.

Bei der azeotropen Destillation von Mandelsäure und Benzilsäure in Toluol entstehen glatt die entsprechenden Lactide. Diese direkte Cyclisierung ist bei Thioglykolsäure nicht möglich. Glykolid bildet nur in Gegenwart von wenig Wasser oder Glykol-

säure Poly-glykolsäure-ester unter Ringsprengung und Absättigung der Endgruppen, ebenso wie Dithio-glykolid durch Behandlung mit wenig Wasser oder Thioglykolsäure bei höherer Temperatur in höhermolekulare Poly-thioglykolsäure-ester übergeführt werden kann. Bei der Depolymerisation von Poly-thioglykolsäure-ester zu Dithio-glykolid wurde im ZnO ein ausgezeichneter Katalysator gefunden.

A. DORNOW, Hannover: Über einige neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Lithium-aluminium-hydrid-Reduktionen.

Vortrag. besprach die Umsetzungen von Komplexverbindungen aus LiAlH<sub>4</sub> und Molekeln mit polarisierter C-C-Doppelbindung, über die er bereits in Berlin auf der Nordwestdeutschen Chemie-dozententagung<sup>3)</sup> berichtet hatte.

Seine Untersuchungen über die Reduktion von substituierten Malon- und Cyaneessigestern zeigten, daß Benzalmalonester mit LiAlH<sub>4</sub> nicht das erwartete Diol, sondern hauptsächlich Benzyl-malonester neben 2-Benzyl-propanol-(1), 2-Benzyl-propanal und einen ungesättigten Alkohol liefert. Es wird also zum Teil eine der Ester-Gruppen bis zur Methyl-Gruppe reduziert. Ähnliches wurde bei der Reduktion von Benzoyl-cyaneessigester und Benzal-cyaneessigester beobachtet. Beide lieferten, im ersten Falle sogar als Hauptprodukt, das Sauerstoff-freie Amin. Sowohl die aliphatisch gebundene Ester- als auch die Keto-Gruppe werden hier also zur Methyl- bzw. Methylen-Gruppe reduziert.

Die Reduktion von  $\beta$ -Nitro-alkoholen zu Amino-alkoholen ist von einer Spaltung begleitet, deren Ausmaß von der Konstitution des Nitro-alkohols abhängt. Das durch LiAlH<sub>4</sub> sich bildende Anion des Nitroalkohols zerfällt teilweise und es werden als Endprodukte Alkohol und Amin erhalten, die dem Aldehyd und der Nitro-komponente entsprechen, welche zum Aufbau des Nitroalkohols dienten. Durch Verätherung der Oxy-Gruppe wird die Spaltung verhindert.

Die partielle Reduktion von Benzoyl-cyanid bei tiefer Temperatur liefert nach der Hydrolyse Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Es wird dabei also nur die Carbonyl-Gruppe reduziert unter Bildung eines Cyanhydrins. Bei etwas höherer Temperatur, aber immer noch unter 0°, wird dagegen ein Teil des Ausgangsproduktes vollständig reduziert, während das nichtangegriffene Benzoylcyanid acylierend wirkt, es entsteht das N-Benzoylderivat des 1-Phenyl-2-amino-äthanol-(1). Diese Feststellung führte zu einer Methode der Acylierung<sup>2a)</sup> von Amino-Gruppen mit  $\alpha$ -Ketonitrilen.

Gg. R. SCHULTZE, Hannover: Einige Hochdruckeigenschaften von Modellsubstanzen und Kohlenwasserstoffen.

An Hand der Enskog'schen Theorie der Viscosität und der Arbeiten von Van Wijk und Seeder wurde die wissenschaftliche Bedeutung von Viscositätsmessungen an hoch-komprimierten Gasen und Flüssigkeiten gezeigt.

Viscositätsmessungen an komprimiertem Methan stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie von Enskog. Die Viscositäts-Isothermen schneiden sich bei etwa 200 atm. Unterhalb dieses Druckes steigt die Viscosität mit wachsender Temperatur wie bei einem nichtkomprimierten Gas, während die Viscosität oberhalb dieses Druckes mit wachsender Temperatur wie bei einer Flüssigkeit fällt.

Das Viscositäts-Druckverhalten von komprimierten Flüssigkeiten wird aufgrund der Messungen von E. Kuss an Silicon-Ölen und o-Kieselsäure-estern diskutiert. Es hängt bei komprimierten Flüssigkeiten stark von der Molekelstruktur ab. Die Untersuchungen

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 273 [1954].

<sup>2)</sup> Vgl. a. L. F. Fieser, diese Ztschr. 66, 622 [1954].

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 299 [1954]. <sup>2a)</sup> Ebenda 66, 605 [1954].