

IX. Quantitative Bestimmung von Persäure, Alkyl-hydroperoxyd und Dialkylperoxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird nach IV. 1. bestimmt. Verbrauch: $a \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat}$: Σ Persäure, Alkyl-hydroperoxyd, Dialkylperoxyd. — 2. Die Summe an Persäure und Alkyl-hydroperoxyd wird nach VIII. 2. mit $\text{n/10 Triäthylarsin}$ erhalten. Verbrauch: $b \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$: Σ Persäure, Alkyl-hydroperoxyd. — 3. In einem dritten aliquoten Teil wird nach vorausgehender Zerstörung der Persäure mit Diphenylsulfid das Alkyl-hydroperoxyd nach VIII. 3. bestimmt. Verbrauch: $c \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$ (Alkylhydroperoxyd). — 4. In einem 4. aliquoten Teil werden alle sauren Anteile acidimetrisch erfaßt. Verbrauch: $d \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$: Σ -Säure, Persäure.

Berechnung: $(a-b) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$ Dialkylperoxyd; $c \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$ Alkyl-hydroperoxyd; $(b-c) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$ Persäure; $(d - \frac{b-c}{2}) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$ Säure.

X. Quantitative Bestimmung von Diacyl-peroxyd, Alkyl-hydroperoxyd und Dialkyl-peroxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird nach IV. 1. erhalten. Verbrauch: $a \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat}$: Σ Diacyl-peroxyd, Alkylhydroperoxyd, Dialkyl-peroxyd. — 2. Die Summe an Diacyl-peroxyd und Alkyl-hydroperoxyd wird mit $\text{n/10 Triäthylarsin}$ -Lösung analog VIII. 2. bestimmt. Verbrauch: $b \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$: Σ Diacyl-peroxyd und Alkyl-hydroperoxyd. — 3. In einer 3. Probe der Peroxyd-Lösung wird die Säure mit n/10 Lauge titriert. Verbrauch: $c \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$ (Säure). — 4. In einem vierten aliquoten Teil wird nach VII. 4. das Diacyl-peroxyd durch 300–400 mg Triäthylarsin in 30 min in Säure überführt und acidimetrisch titriert. Verbrauch: $d \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$: Σ -Säure, Diacyl-peroxyd.

Berechnung: $(a-b) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$ Dialkylperoxyd; $(d-c) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$ = mval_{ox} Diacylperoxyd; $c \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$ Säure; $[b-(d-c)] \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$ Alkylhydroperoxyd.

XI. Quantitative Bestimmung von Persäure, Diacyl-, Alkyl-hydro- und Dialkyl-peroxyd.

1. Die Summe der Peroxyde wird wie unter IV. 1. bestimmt. Verbrauch: $a \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat}$: Σ Persäure, Diacyl-, Alkyl-hydro-, Dialkyl-peroxyd. — 2. In einem zweiten aliquoten Anteil der Peroxyd-Lösung wird mit überschüssiger $\text{n/10 Triäthylarsin}$ -Lösung unter CO_2 und Rücktitration mit n/10 Jodlösung nach 45 min die Summe an Persäure, Diacylperoxyd und Alkylhydroperoxyd erhalten. Verbrauch: $b \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$: Σ Persäure, Diacylperoxyd, Alkyl-hydroperoxyd. — 3. In einer dritten Probe wird nach VIII. 3. die Summe an Diacyl-peroxyd und Alkyl-

hydroperoxyd bestimmt. Verbrauch: $c \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$: Σ Diacylperoxyd und Alkyl-hydroperoxyd. — 4. In einer vierten Probe wird mit n/10 Lauge der Gesamtsäuregehalt bestimmt. Verbrauch: $d \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$: Σ Persäure, Säure. — 5. In einer fünften Probe wird nach VII. 4.²¹⁾ das Diacylperoxyd zu den Säuren reduziert und diese mit n/10 Lauge titriert. Verbrauch: $e \text{ cm}^3 \text{ n/10 Lauge}$: Σ Persäure, Säure, Diacylperoxyd.

Berechnung: $(a-b) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$ Dialkylperoxyd; $(b-c) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$ Persäure; $(e-d) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$ = mval_{ox} Diacylperoxyd; $[c-(e-d)] \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ox}}$ Alkylhydroperoxyd; $(d - \frac{b-c}{2}) \cdot 0,1 = \text{mval}_{\text{ac}}$ Säure.

Beispiel: 1,22 g Benzoesäure (10 mMol); 1,38 g Perbenzoesäure (10 mMol); 1,21 g Dibenzoyl-peroxyd (5 mMol); 0,82 g Tetralin-hydroperoxyd (5 mMol); 0,73 g Di-tert.-butylperoxyd (5 mMol); das Substanzgemisch wurde in 50 cm^3 Chloroform gelöst. Für jede Bestimmung wurden 5 cm^3 abpipettiert. Verbrauch: $a = 50,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Thiosulfat}$; $b = 40,0 \pm 0,15 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$; $c = 20,0 \pm 0,15 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Triäthylarsin}$; $d = 20,0 \pm 0,15 \text{ cm}^3 \text{ n/10 NaOH}$; $e = 30,0 \pm 0,2 \text{ cm}^3 \text{ n/10 NaOH}$.

In Tabelle 1 sind die Bestimmungsmöglichkeiten zusammengefaßt.

	Jod-metr.	Diphenyl-sulfid	Tri-äthyl-arsin	NaOH acidimetr.	acidimetr. nach Zusatz v. Tri-äthyl-arsin	Tri-äthyl-arsin nach Zusatz v. Diphenyl-sulfid
Persäure	+	+	+	+	+	—
Diacylperoxyd	+	— (+)	+	— [+]	+	+
Alkylhydroperoxyd	+	— (+)	+	—	—	+
Dialkylperoxyd	+	—	—	—	—	—
Säure	—	—	—	+	+	—

Tabelle 1. Übersicht

+ Quantitativer Umsatz; — Kein Umsatz; (+) Teilweise Reaktion bei längerer Einwirkungszeit; [+] Hydrolyseempfindliche Diacyl-peroxyde (z. B. Diacetyl-peroxyd) können bei der Titration der Säure mit n/10 NaOH teilweise, manchmal auch quantitativ mit erfaßt werden. Das Bestimmungsverfahren muß dann diesem Sachverhalt sinngemäß angepaßt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

Eingegangen am 22. Januar 1958 [A 866]

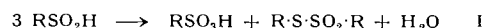
Zuschriften

Disproportionierung der Sulfinsäuren und die Struktur der Sulfinsäureanhydride

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. ADOLF WAGNER, Dipl.-Chem. E. H. BECK, Dipl.-Chem. H. HERLINGER und Dipl.-Chem. K.-G. KOTTENHAHN

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

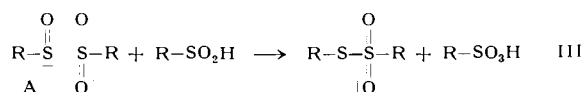
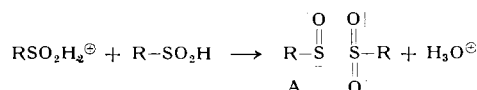
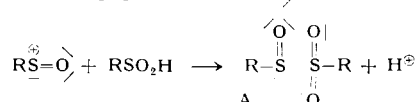
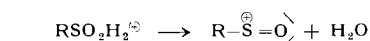
Sulfinsäuren erleiden vornehmlich unter Sauerstoff-Ausschluß in wäßriger Lösung eine Disproportionierung¹⁾:



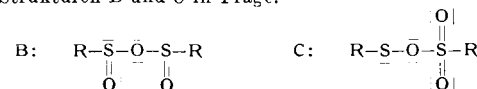
Wir haben die Disproportionierungsgeschwindigkeit u. a. in Benzol, Nitrobenzol, Phthalsäureester, Crotonsäureester, Acetonitril, Dioxan und Methanol untersucht und finden einen Abfall der Geschwindigkeit mit zunehmender Basizität des Lösungsmittels. Die durch das Lösungsmittel (L) bedingte Dissoziation der Sulfinsäure (Gl. II), d. h. die Bildung des Sulfinat-Ions ist somit nicht Voraussetzung für die Disproportionierung. Für diese Schlußfolgerung spricht auch die bekannte Stabilität des Sulfinat-Ions.



Die Disproportionierungsgeschwindigkeit in den genannten Lösungsmitteln zeigt andererseits auch in den Lösungsmitteln mit geringer Basizität einen so großen Unterschied, daß die undissoziierte Sulfinsäure nicht allein Ausgangspunkt der Disproportionierung sein kann. Wir müssen daher annehmen, daß protonierte Sulfinsäure, deren Bildung lösungsmittelabhängig ist, Ausgang der Disproportionierung ist. Im Sinne der Autokatalyse übernimmt später Sulfonsäure die Protonierung. Protonierte Sulfinsäure reagiert dann weiter nach:



Für die Zwischenverbindung kommen neben A auch die isomeren Strukturen B und C in Frage.



Wir nehmen jedoch Struktur A an und sehen eine Stütze in folgendem: Die Reaktionen sind für eine säurekatalysierte Anhydridbildung charakteristisch. Das von F. Knoevenagel und L. Polack²⁾ durch saure Katalyse dargestellte „p-Toluolsulfinsäureanhydrid“ ist mit der von uns aus p-Toluolsulfinsäurechlorid und p-toluolsulfinsäurem Natrium dargestellten Verbindung identisch und besitzt die Struktur A. Den Strukturbeweis führten wir u. a. mit Hilfe des IR-Spektrums, insbes. im Vergleich mit den Spektren von Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen mit einer —S—S— bzw. —S—O—S—Struktur. p-Toluol-sulfinsäureanhydrid ist demnach p-Toluol-

sulfinyl-tolylsulfon. Die Verbindung vermag nun p-Toluolsulfonsäure gemäß III zu p-Toluolsulfonsäure zu oxydieren, wobei sie selbst in p-Toluol-thiosulfonsäure-p-tolylester übergeht. III verläuft etwa 20mal schneller als die Disproportionierung der p-Toluolsulfonsäure. Die oxydierenden Eigenschaften von p-Toluolsulfinyl-tolylsulfon zeigen sich z. B. in der Ausscheidung von Jod aus einer Lösung von Kaliumjodid in Aceton sowie in der Oxydation des Tetraäthyl-p-phenylendiamins zum Wursterschen Kation. Durch Permanganat wird es selbst zum Disulfon oxydiert, durch Jodwasserstoff wird es unter Freilegung von 3 J₂ quantitativ zum Disulfid reduziert.

Eingegangen am 19. März 1958 [Z 594]

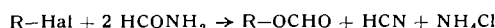
¹⁾ C. Pauly u. R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1639 [1876]. — ²⁾ Ebenda 41, 3323 [1908].

Synthese des Triformylamino-methans und seine Umwandlung in 1.3.5-Triazin

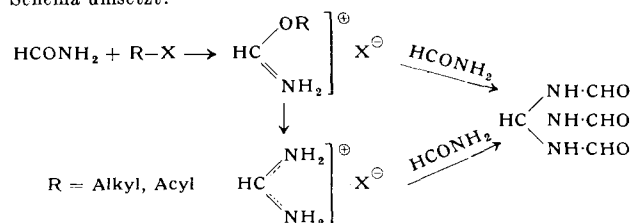
Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. R. GOMPPER,
Dr. H. REMPFER, Dipl.-Chem. H. KECK
und Dipl.-Chem. K. KLEMM

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
der T. H. Stuttgart

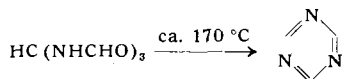
Die Umsetzung bestimmter Halogenverbindungen mit Formamid bei 150 °C führt zu Formiaten gemäß¹⁾:



Wir fanden, daß sich Formamid vornehmlich zwischen 60 ° bis 80 °C mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln nach folgendem Schema umsetzt:



Dabei entsteht neben Alkylformiaten, die im Vakuum abdestilliert werden, das Triformylamino-methan (Fp 164 °C). Besonders glatt und einfach verläuft die Synthese, wenn man Dialkylsulfate verwendet. Entsprechend dem Schema kann diese neue Verbindung auch aus Formaminoester-hydrochloriden und Formamidin-hydrochlorid mit Formamid dargestellt werden. Ihre Struktur ergibt sich u. a. daraus, daß sie, wenn auch in geringerer Ausbeute als bei dem genannten Verfahren, auch aus Orthoameisensäure-äthylester und Formamid unter Säurekatalyse zugänglich ist. Unter abgeänderten Versuchsbedingungen kann gemäß dem Schema die Reaktion auch auf der Stufe des Formamidinsalzes unterbrochen werden. Das Triformylamino-methan vereinigt in sich die Eigenschaften eines Orthoameisensäure-amids und eines „stabilisierten Formamidins“, in gewisser Hinsicht auch die einer „stabilisierten Blausäure“. Präparativ bedeutungsvoll ist, daß beim trockenen Erhitzen des Triformylamino-methans in guter Ausbeute 1.3.5-Triazin entsteht:



Derivate des Triformylamino-methans lassen sich z. B. durch Behandeln mit Carbonsäure-anhydriden in Gegenwart von etwas Pyridin gewinnen; wir haben so das Tri-acetamino- und das Tri-propionylamino-methan hergestellt.

Eingegangen am 31. März 1958 [Z 595]

¹⁾ H. Brederick, R. Gompper u. G. Theilig, Chem. Ber. 87, 537 [1954].

Neue Synthese des Imidazols

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. R. GOMPPER,
cand. chem. R. BANGERT und Dipl.-Chem. H. HERLINGER
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
der T. H. Stuttgart

Wir berichteten über die Darstellung von Imidazol-Derivaten u. a. aus α-Halogenketonen und Formamid¹⁾. In Fortsetzung dieser Arbeiten konnten wir jetzt das Imidazol aus Halogenacetaldehydacetalen (z. B. Bromacetaldehyd-glykolacetal) und Formamid unter gleichzeitigem Einleiten von Ammoniak in guter Ausbeute (60 %) darstellen. Da das Halogenacetal aus

Vinylacetat oder Paraldehyd mit Brom und Alkohol leicht und mit guter Ausbeute^{2, 3)} zugänglich ist, stellt diese Synthese die einfachste und ergiebigste Imidazol-Synthese dar.

Acetale höherer α-Bromaldehyde lieferten bei der Umsetzung mit Formamid neben anderen Produkten monosubstituierte Imidazole und Oxazole.

Eingegangen am 31. März 1958 [Z 596]

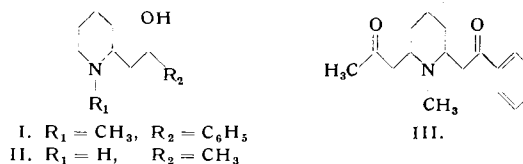
¹⁾ H. Brederick u. G. Theilig, Chem. Ber. 86, 88 [1953]; H. Brederick u. R. Gompper, ebenda 87, 700 [1954]. — ²⁾ P. Z. Bedoukian, J. Amer. chem. Soc. 66, 651 [1944]. — ³⁾ H. Baganz, Chem. Ber. 86, 151 [1953].

Über Mauerpfeffer-Alkaloide

Von Dr. B. FRANCK

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

200 kg Mauerpfeffer (*Sedum acre* L.) wurden kurz nach der Blüte innerhalb zweier Tage nach der Ernte in Methanol zerkleinert. Chromatographische Untersuchung des Extraktes (n-Butanol, n-Dibutyläther, 1proz. Ameisensäure = 2:1:3) auf Papier, das mit 0,5 m KH₂PO₄ imprägniert ist, zeigt vier Haupt- und sechs Nebenalkaloide. Adsorptionsschichtchromatographisch an Al₂O₃ wurden aus dem Rohalkaloid neben Sedamin (I)¹⁾ und Sedridin (II)²⁾ zwei neue tertiäre Alkaloide abgetrennt. Eines davon ist das gleichzeitig von C. Schöpf und R. Unger aus Mauerpfeffer isolierte Sedinin C₁₇H₂₅NO₂³⁾ von noch unbekannter Konstitution. Für das zweite neue Alkaloid wird der Name Sedinon vorgeschlagen.



Das IR-Spektrum des Sedinins enthält keine Carbonyl-Bande und nach dem Gehalt an aktivem Wasserstoff liegen die beiden Sauerstoffatome als Hydroxygruppen vor. KMnO₄-Oxydation ergab Benzoesäure und Essigsäure. Katalytische Hydrierung führte zu einem Dihydro-sedinin-hydrochlorid C₁₇H₂₇NO₂·HCl vom Fp 168 °C, dem eine im Sedinin vorhandene IR-Bande bei 13,92 μ fehlt, die für cis- oder ringständige -CH=CH-Gruppen typisch ist (CH-Wagging). Durch CrO₃-Oxydation wurde daraus ein gesättigtes Diketon erhalten, das im IR-Spektrum mit synth. rac. 8-Methyl-10-phenyl-lobelidon (III) praktisch übereinstimmt. Diese Befunde sprechen für die Annahme, daß im Sedinin ein 8-Methyl-10-phenyl-lobelidol (III mit -OH statt =O) mit einer Doppelbindung im Ring vorliegt.

Sedinon läßt sich von Sedamin, dem es nach Rs-Wert und chromatographischem Verhalten ähnlich ist, durch fraktionierte Kristallisation aus tiefsiedendem Petroläther abtrennen. Es krist. in 2–4 mm langen Nadeln vom Fp 93 °C. Die Analysenwerte stehen mit der Formel C₁₆H₂₃NO₂ (261,4) in Einklang. Das UV-Spektrum entspricht dem des Sedinins. Dagegen zeigt das IR-Spektrum eine intensive Carbonyl-Bande bei 5,81 μ. Im Rs-Wert stimmt Sedinon auch mit III überein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine Sachbeihilfe, den Farbenfabriken Bayer, Werk Elberfeld, für großzügige Unterstützung bei der Beschaffung von Pflanzenmaterial und bei der Extraktion.

Eingegangen am 27. März 1958 [Z 599]

¹⁾ L. Marion, Canad. J. Res. 23 B, 165 [1945]. — ²⁾ C. Schöpf u. R. Unger, Experientia [Basel] 12, 19 [1956]; H. C. Beyerman u. Y. M. F. Muller, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1568 [1955]. — ³⁾ R. Unger, Dissert., Darmstadt 1957. — Prof. Dr. C. Schöpf bin ich für den Vergleich und für wertvolle Diskussion sehr zu Dank verpflichtet.

Redukton-thioäther

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl.-Ing. H. TARNOV
und Dr. H. J. BESTMANN

Organisch-chemisches Institut der Techn. Universität Berlin

Das aus 1-Diazo-3-methoxy-aceton (I) mit Äthylsulfenylechlorid (Äthylschwefelchlorid) erhaltliche II liefert mit Natriumacetat in Eisessig-Essigsäureanhydrid kein einheitliches Reaktionsprodukt, wie der weite Siedebereich zeigt. Die Fraktion mit dem Kp_{0,01} 96 °C gibt beim Erwärmen in wäßriger Essigsäure Methoxy-methylglyoxal (VII) und dessen Diäthylmercaptopal (VIII). Erwärmt man aber das Rohprodukt 2 Tage in 80proz. Essigsäure auf 60 °C, so läßt sich daneben bei der Vakuumdestillation kristallines C₅H₈O₂S (Fp 66 °C, Ausb. 9 %, ber. auf Diazoketon) isolieren, das