

Ester der Amidosulfonsäure

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL und Dipl.-Chem. W. SENKPIEL
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die von Ephraim¹⁾ und Degering²⁾ als Ester der Amidosulfonsäure dargestellten Verbindungen sind nicht mit den Amidosulfonsäureestern identisch. Diese schmelzen niedrig, wie nach der Struktur zu erwarten. Sie entstehen in guter Ausbeute bei der Umsetzung von Amidosulfonsäurechlorid³⁾ mit Natriumalkoholaten:



Dargestellt wurden nach dieser Methode: $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OCH}_3$ (Fp 24–26 °C); $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (Fp 35–37 °C); $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ (Fp 23–24 °C); $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ (Fp 27–28 °C). Konstitution I wurde durch Analyse, IR-Spektrum und Hydrolyseversuche gesichert.

Die Verbindungen sind hygroskopisch, sie lösen sich mit neutraler Reaktion in Wasser. Sulfat läßt sich erst nach Zusatz von Nitrit nachweisen. Der Methylester ist am wenigsten stabil, seine Lösung reagiert nach einiger Zeit sauer. Alle bisher untersuchten Ester bilden in neutraler Lösung schwerlösliche Silber-salze. Gute Löslichkeit zeigen die Ester noch in Methanol, Äthanol, Essigester und Aceton. Die Äthyl-, n-Propyl- und n-Butyl-Verbindungen lösen sich ebenfalls in Chloroform, der Butylester außerdem in Toluol.

Eingegangen am 18. Juli 1958 [Z 650]

¹⁾ F. Ephraim u. E. Lasocki, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 398 [1911].
²⁾ W. W. Binkley u. E. F. Degering, Proc. Indiana Acad. Sci. 47, 122 [1938]. — ³⁾ R. Appel u. G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 [1958].

Isolierung einer reduzierenden Base aus Sahne

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dipl.-Chem. VOLKER BRAUN

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Aus 28 kg Kuh-Colostralfett konnten wir 284 mg einer in farblosen rhombischen Prismen (Abb. 1) kristallisierenden Base $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ vom Fp 79–80 °C gewinnen. Ber. C 63,99, H 6,71, N 18,66; Gef. C 64,08, 63,98, H 6,87, 6,94, N 18,57, 18,41. Das

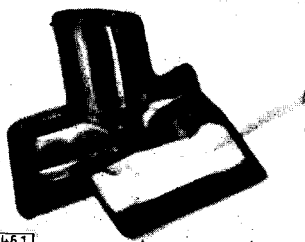


Abb. 1. Pachyidin aus Äther/Benzin (vergr. ca. 180 x)

UV-Spektrum in Äthanol zeigt zwei Maxima bei 280 mμ ($\epsilon = 1240$) und bei 232 mμ ($\epsilon = 10800$). $[\alpha]_D^{25} = \pm 10^\circ$ (Äthanol). Die Substanz reduziert leicht ammoniakalische Silberlösung, Fe(III)- zu Fe(II)-Salzen und Jod. — Das Fett der Frauenmilch ist reicher, das der Kuhmilch ärmer an reduzierender Substanz als das Fett des Kuh-Colostrums. Wir schlagen für diese in der Natur anscheinend noch nicht aufgefundene Base den Namen Pachyidin (τὸ παχὺ τοῦ γαλακτος = Rahm, Sahne) vor.

Eingegangen am 22. Juli 1958 [Z 646]

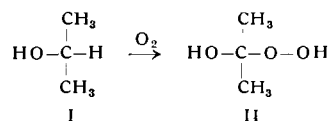
Photosensibilisierte Autoxydation des Isopropanols; Darstellung einfacher Alkyliden-hydroperoxyde

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK
und Dipl.-Chem. H.-D. BECKER¹⁾

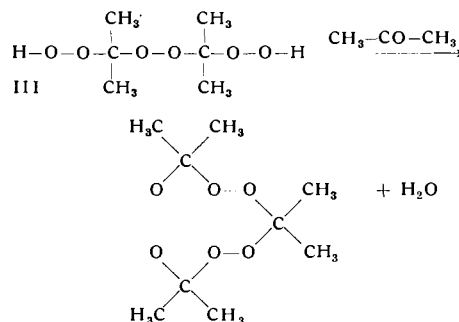
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Für eine mit Benzophenon photosensibilisierte Addition von I an O_2 wurde 2-Propyliden-hydroxy-hydroperoxyd (II) erwartet. Überraschenderweise erwies sich das zunächst hypothetische II beim Arbeiten unter Ausschluß von H_2O wochenlang haltbar und so stabil, daß es durch Hochvakuumdestillation im g-Maßstab (Ausb. 25 % d. Th., bezogen auf aufgen. O_2 , $\text{Kp}_{0,01} \sim 20^\circ\text{C}$) gewonnen werden konnte. Verzichtet man auf die Destillation, so werden über 80 % des O_2 als II gefunden. Entsprechende noch destillierbare Hydroperoxyde erhielten wir u. a. aus Butanol und Pentanol.

Sie sind durch Addition von H_2O_2 an die Ketone nicht erhältlich²⁾. Die neuen Alkyliden-hydroxy-hydroperoxyde sind farblose Flüssigkeiten, die sich in Äthanol, Eisessig, CCl_4 usw. lösen. Unter dem Einfluß von Wasser zerfallen sie in das Keton und H_2O_2 .



Als Nebenprodukt der durch Benzophenon photosensibilisierten Reaktion von Isopropanol mit O_2 erhielten wir das bisher unbekannte 2,2'-bis-Hydroperoxy-diisopropyliden-peroxyd (III) (Ausb. 3,7 % d. Th., bezogen auf aufgenommenen O_2). Die bei 37 °C schmelzende, höchst explosive Verbindung geht mit Aceton unter dem Einfluß von Säuren mit 93 % Ausbeute in trimeres Acetonperoxyd über. Damit ist die von R. Criegee³⁾ und Mitarbeitern durch Analogieschlüsse begründete Bildungsweise des trimeren Acetonperoxyds experimentell bewiesen.



Eingegangen am 17. Juli 1958 [Z 647]

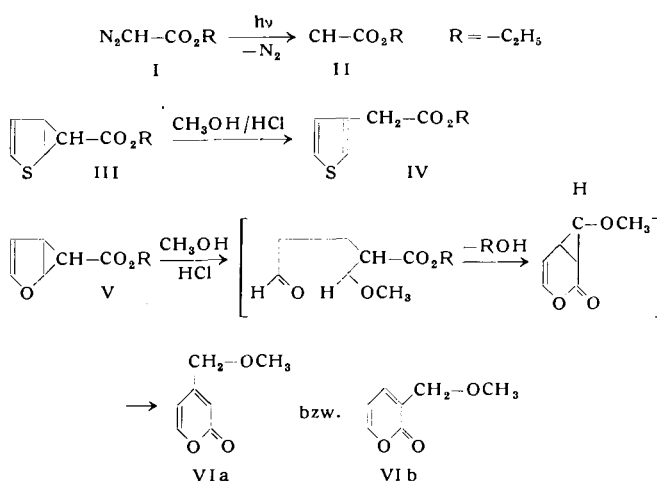
¹⁾ Diplomarbeit, Göttingen 1958. — ²⁾ A. Rieche, diese Ztschr. 70, 251 [1958]. — ³⁾ R. Criegee, W. Schnorrenberg u. J. Becke, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 [1949].

Strahlenchemische Umsetzungen mit Diazoessigester

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK
und cand. chem. R. STEINMETZ¹⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Weitere Additionen der Methin-carbonester-Gruppe (II)²⁾ unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten gelangen durch Photolyse von Diazoessigester (I) in Furanen, den Dihydrofuranen sowie Thiophen und Cyclohexen. Das Thiophen-II-Addukt (III) lagerte sich mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ quantitativ in β -Thienylessigester (IV) um. Unter gleichen Bedingungen lieferte das Furan-II-addukt (V) ein Methoxy-methyl- α -pyron (VIa bzw. VIb, Fp 81 °C, Ausbeute 85 % d. Th.). VI kann als Photosensibilisator O_2 übertragen.



Während Diazomethan mit CCl_4 auf Grund der hohen Quantenausbeute in einem Radikalkettenmechanismus³⁾ reagiert, fanden wir für Diazoessigester und CCl_4 nur die Quantenausbeute 0,35. Aus I und CCl_4 bildet sich mit ionisierenden (Röntgen-,

Elektronen-)Strahlen das gleiche Produkt wie photochemisch. Ein radikalischer Chemismus der Reaktion von I mit CCl_4 läßt sich daher trotz der Quantenausbeute unter 1 nicht ausschließen¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Untersuchung.

Eingegangen am 22. Juli 1958 [Z 648]

¹⁾ Diplomarbeit, Göttingen 1958. — ²⁾ G. O. Schenck u. H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 584, 221 [1953]. — ³⁾ W. H. Urry, J. R. Eiszner u. J. W. Will, J. Amer. chem. Soc. 79, 918 [1957]; W. H. Urry u. J. W. Will, ebenda 76, 2594 [1954]. — ⁴⁾ Vgl. hierzu R. Huisgen, diese Ztschr. 67, 439 [1955].

Zur Strahlenchemie des Azodicarbonesters

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK
und cand. chem. H. FORMANEK¹⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

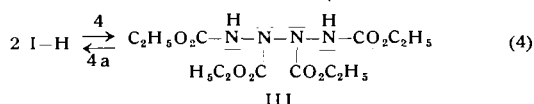
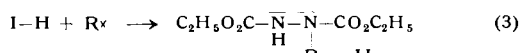
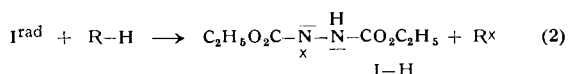
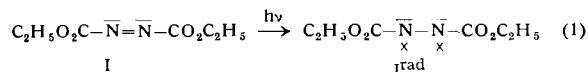
Azodicarbonsäure-diäthylester (I) erwies sich als starkes Photohydrierungsmittel gegenüber H-Donatoren R-H (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Amine, Aldehyde, Ketone usw.). Die nach (1, 2) entstehenden Monoradikale addieren sich (3) zu substituierten Hydrazin-dicarbonestern (II) oder dimerisieren nach (4) und (5).

Mit Dibenzyläther bildete sich nach (1, 2, 3) II (R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) (Fp 81 °C). Mit Isopropanol entstand nach (1, 2, 4, 5) Pinakon und als erstes Glied der aliphatischen Reihe der bisher unbekannte Tetraazantetra-carbonsäure-tetraäthylester III (Fp 80 °C, Ausbeute 80% d.Th.). III zeigt über 80 °C reversible Radikaldissoziation (4a) zum Hydrazyl-dicarbonester-Radikal (I-H), das die Polymerisation z. B. von Acrylnitril einleiten kann. Erst über 150 °C tritt Disproportionierung zu I und Hydrazodicarbonester IV ein. III reagiert mit NH_3 zu IV und Azodicarbonamid.

Andersartig kann I mit Acetaldehyd unter Bildung von Diacetyl und IV statt des erwarteten II reagieren.

I läßt sich auch photosensibilisiert durch Benzophenon mit R-H umsetzen. Mit Tetralin entsteht der bekannte α -Tetralylhydrazin-dicarbonester²⁾. Mit Isopropanol bildete sich ebenfalls III.

Mit ionisierenden (Röntgen- oder Elektronen-)Strahlen entstehen aus I + R-H ebenfalls mannigfaltige Umsetzungsprodukte, z. B. in Isopropanol ebenfalls glatt III.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sei für die Förderung dieser Untersuchung bestens gedankt.

Eingegangen am 22. Juli 1958 [Z 649]

¹⁾ Diplomarbeit, Göttingen 1958. — ²⁾ R. Stollé u. W. Reichert, J. prakt. Chem. 123, 74 [1929]; vgl. R. Huisgen, F. Jakob, W. Siegel u. A. Cadus, Liebigs Ann. Chem. 590, 1 [1954].

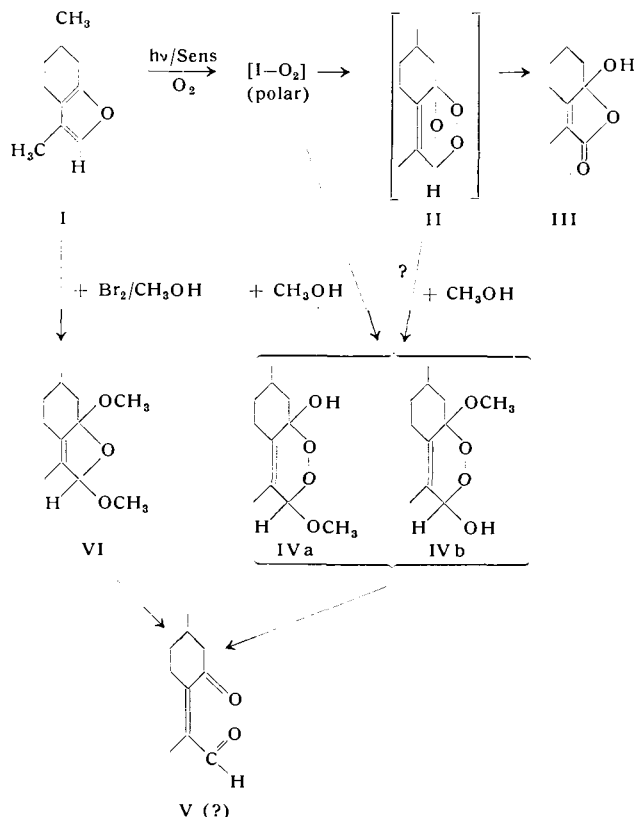
Über die photosensibilisierte Autoxydation von Menthofuran

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK und CH. FOOTE, B. S.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Menthofuran (I) erwies sich als vorzüglicher Acceptor der durch Rose Bengale photosensibilisierten O_2 -Übertragung. Statt des erwarteten ozonid-artigen Peroxyds II erhielten wir die Pseudosäure III (Ausbeute 40% d.Th.). Als Zwischenprodukt der normalen Autoxydation von I (Ausbeute an III unter 15% d.Th.) hatte R. B. Woodward¹⁾ II angenommen. II konnte jedoch selbst bei -20 °C von uns nicht dargestellt werden. Aus sterischen Gründen und wegen der Ringspannung dürfte II empfindlicher als das um 0 °C explodierende Cyclopentadien-endoperoxyd²⁾ sein.

In Alkoholen (R-OH) entstanden aus I durch Addition von O_2 + R-OH peroxydische Verbindungen, von denen das Methanol-Additionsprodukt (IV) kristallisiert erhalten wurde. (Fp 77-78 °C, Zers. ~ 90 °C, Ausbeute 65% d.Th.). IV geht im Verlauf einiger Wochen unter Isomerisierung und Abspaltung von Methanol in III



über. Mit Triphenylphosphin nach Horner lieferte IV eine Verbindung V. I lieferte mit Br_2 /Methanol³⁾ das Diacetal VI, dessen Hydrolyse ebenfalls V ergab. Zwischen IVa und IVb ist noch nicht entschieden. Es ist fraglich⁴⁾, ob IV durch Addition von Methanol an II entstehen kann. Eher liegt eine Reaktion mit einer II vorgeschalteten polaren Zwischenverbindung (I-O_2) vor. Die Umlagerung von II in Pyridin zu III entspricht der Bildung von Δ^4 -Cyclopenten-1-ol-3-on aus Cyclopentadien-endoperoxyd.

Christopher Foote dankt an dieser Stelle für das ihm gewährte Fulbright-Stipendium. — Die Untersuchung wurde ermöglicht durch freundliche Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, wofür herzlich gedankt sei. — Besonders dankbar sind wir Herrn Dr. G. Ohloff in Fa. Dragoco, Holzminden, für die Bereitstellung des Ausgangsmaterials.

Eingegangen am 29. Juli 1958 [Z 656]

¹⁾ R. B. Woodward u. R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 72, 399 [1950]. — ²⁾ G. O. Schenck u. D. E. Dunlap, diese Ztschr. 68, 248 [1956]. — ³⁾ N. Clauson-Kaas, Königl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-Fys. Medd. 24, 18 [1947]; Chem. Abstr. 42, 1930 [1948]; Acta chem. scand. 7, 619 [1947]. — ⁴⁾ R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 583, 1 [1953].

1,4-Dihydrobenzoesäure und ihre Alkylierungsprodukte

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und cand. chem. G. EGE

Chemisches Institut der Universität Heidelberg*)

Unter Einhaltung der angegebenen Reduktionsvorschrift gelingt die gleichmäßig reproduzierbare Darstellung der bisher noch nicht beschriebenen 1,4-Dihydrobenzoesäure (I). (Die reinsten Reduktionsprodukte zeigten einen Schmelzpunkt von 10-15 °C. Keine UV-Absorption im Bereich 240-280 m μ .) Schon beim Stehenlassen an der Luft wird I unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 zu Benzoesäure oxydiert. Die Säure I nimmt in der Kälte nur 1 Mol Brom auf unter Bildung eines Dibromids $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$, Fp 104-105 °C (Zers.)¹⁾, das bei Zimmertemperatur allmählich, schneller in der Wärme unter HBr-Abspaltung in Benzoesäure übergeht. Mit Maleinsäureanhydrid entsteht ein Addukt vom Fp 141-142 °C. Durch Alkylieren mit Benzylchlorid bzw. Chloressig-