Ester der Amidosulfonsäure

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL und Dipl.-Chem. W. SENKPIEL

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die von *Ephraim*[1]) und *Degering*[2]) 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 Amidosulfonsäurechlorid[3]) mit Natriumalkoholaten:

$$H_2NSO_2Cl + NaOR \rightarrow H_2NSO_2OR + NaCl \qquad \text{I}$$

Dargestellt wurden nach dieser Methode: $H_2NSO_2OCH_3$ (Fp 24–26 °C); $H_2NSO_2OC_2H_5$ (Fp 35–37 °C); $H_2NSO_2OC_3H_7$ (Fp 23–24 °C); $H_2NSO_2OC_4H_9$ (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 Silbersalze. 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 $C_8H_{10}N_2O$ 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

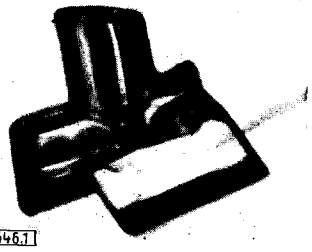


Abb. 1. Pachydin aus Äther/Benzin (vergr. ca. 180 ×)

UV-Spektrum in Äthanol zeigt zwei Maxima bei 280 mμ (ε = 1240) und bei 232 mμ (ε = 10800). $[\alpha]_D^{22} = \pm 10°$ (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 Pachydin (τὸ παχὺ τοῦ γαλάκτος = Rahm, Sahne) vor.

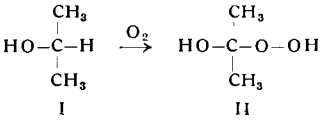
Eingegangen am 22. Juli 1958 [Z 646]

Photosensibilisierte Autoxydation des Isopropanols; Darstellung einfacher Alkyliden-hydroperoxyde

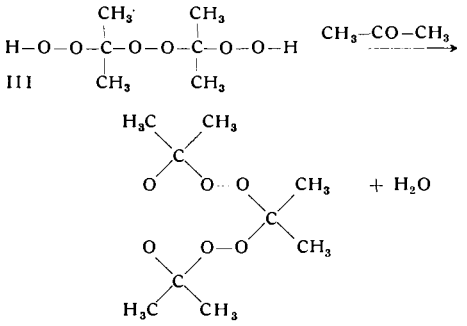
Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK und Dipl.-Chem. H.-D. BECKER[1])

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, $Kp_{0,01} \sim 20$ °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 erhältlich[2]). 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. Criegee*[3]) und Mitarbeitern durch Analogieschlüsse begründete Bildungsweise des trimeren Acetonperoxyds experimentell bewiesen.



Eingegangen am 17. Juli 1958 [Z 647]

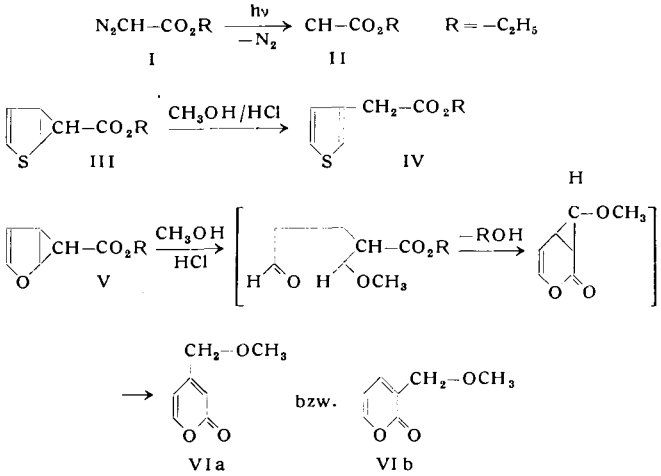
[1]) Diplomarbeit, Göttingen 1958. – [2]) *A. Rieche*, diese Ztschr. *70*, 251 [1958]. – [3]) *R. Criegee, W. Schnorrenberg* u. *J. Becke*, Liebigs Ann. Chem. *565*, 7 [1949].

Strahlenchemische Umsetzungen mit Diazoessigester

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK und cand. chem. R. STEINMETZ[1])

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 CH_3OH/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 Radikalkettenmechanismus[3]) reagiert, fanden wir für Diazoessigester und CCl_4 nur die Quantenausbeute 0,35. Aus I und CCl_4 bildet sich mit ionisierenden (Röntgen-,