

der intensive Farbwechsel (farblos → rot → grün → blau → farblos) während der Umsetzung, der auf die intermediäre Existenz kettenförmiger Schwefel-Verbindungen hinweist.

Die Umsetzung liefert recht einfach die wasserfreien Alkalithiosulfate, wenn stöchiometrische Mengen festes Nitrit und Schwefel verwendet werden. Beispiel: Zu 120 ml trockenem Dimethylformamid in einem 250 ml Dreihalskolben (Rückflußkühler, Rührer und Gaseinleitungsrohr) 25,6 g Schwefel und 55,2 g NaNO₂ geben, mit N₂ oder CO₂ die Luft aus dem Kolben entfernen (Gasstrom während der Reaktion aufrecht erhalten) und Kolben auf ~ 80 °C erwärmen. Nach einigen Minuten kommt die Reaktion heftig in Gang und läuft unter kräftiger Gasentwicklung in ~ 30 min zu Ende. Die Ausgangsprodukte sind quantitativ in N₂O und Na₂S₂O₃ umgewandelt. Nach Abkühlen wird das Produkt durch Absaugen vom Dimethylformamid, das erneut für die gleiche Reaktion verwendet werden kann, abgetrennt, mit reinem Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 61 g reines, wasserfreies Na₂S₂O₃ als sehr feines, reinweißes Pulver.

Eingegangen am 11. September 1958 [Z 670]

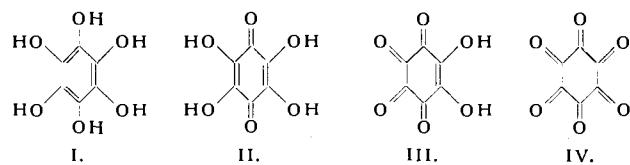
1) XII. Mitt.: M. Schmidt u. H. Heinrich, diese Ztschr. 70, 572 [1958].

Herstellung reiner, kristallisierter Rhodizonsäure

Von Prof. Dr. B. EISTERT und Dr. G. BOCK

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken*

Rhodizonsäure (III) hat neuerdings Interesse gewonnen, weil sie Strontium-Ionen auch in Gegenwart eines Überschusses von Ca-Ionen selektiv zu binden vermag¹⁾. Wir haben uns mit II und III beschäftigt, die in ihrem Wasserstoff-Gehalt Zwischenglieder zwischen I und IV sind und dabei eine einfache Vorschrift ausgearbeitet, die größere Mengen III bequem in analysenreiner Form herzustellen erlaubt²⁾.



Den Ausgangsstoff, Trichinoyl (IV), gewannen wir durch Dehydrieren von Tetrahydroxychinon (II) mit Brom; für die Herstellung des Chinons II modifizierten wir das Verfahren von R. Kuhn, G. Quadbeck und E. Röhm³⁾, indem wir auf die Isolierung der Bisulfit-Verbindung des Glyoxals und auch auf die Verwendung techn. Glyoxal-Bisulfit-Verbindung verzichteten und statt dessen 50 proz. techn. Glyoxal-Lösung⁴⁾ und wasserfreies Natriumhydrogensulfit als Ausgangsstoffe benützten. Trotz wesentlich vergrößerter Ansätze erhielten wir die angegebenen³⁾ Ausbeuten an II.

Trichinoyl-oktahydrat: Man suspendiert 5 g Tetrahydroxychinon (II) in 25 ccm Eisessig und fügt bis zum Bestehenbleiben der braunen Farbe Brom (2 Moll.) hinzu. Nach Zugabe von etwas Wasser kristallisierten 5 g Trichinoyl-oktahydrat aus; farblose Kristalle, die sich bei 96–98 °C zersetzen⁵⁾.

Rhodizonsäure-Dihydrat: In eine Suspension von 20 g Trichinoyl-oktahydrat in 70 ccm Wasser, die auf 45 °C erwärmt wurde, leitet man ohne weitere Wärmezufuhr Schwefeldioxeyd ein. Dabei steigt die Temperatur zunächst bis etwa 55 °C und beginnt dann wieder zu fallen. Sobald sich die gelbe bis braune Lösung auf etwa 30 °C abgekühlt hat, unterbricht man die Einleitung von SO₂ und engt an der Wasserstrahlpumpe nicht über 25 °C auf 10–20 ccm ein. Dabei beginnt das Dihydrat, zuweilen mit etwas Chinon II vermischt, auszukristallisieren. Man vervollständigt die Kristallisation durch Zugabe von 50 ccm Aceton, saugt ab und wäscht mit Aceton, bis die Kristalle höchstens noch schwach violett gefärbt sind. Ausb. 7–9 g. Zur Analyse wurden sie in Tetrahydrofuran gelöst und mit Petroläther oder Benzol ausgefällt. Farblose bis schwach violette Rhomben, die sich bei 130–140 °C zersetzen, ohne zu schmelzen.

C₆H₂O₆ · 2 H₂O (206,1)

Ber. C 34,96; H 2,94; O 62,10; Gef. C 34,75; H 3,20; O 61,60.

Das Dihydrat lässt sich im guten Vacuum z.T. in Form farbloser Kristalle sublimieren. Beim Erhitzen unter ca. 14 Torr spaltet es die beiden Wasser-Moleküle ab und wird kräftig orange, bei 155–160 °C sublimieren tieforange Nadeln des Anhydrids. Die analysierte Probe war anscheinend durch kleine Mengen kohlinger Zersetzungsprodukte verunreinigt, die sich an der überhitzten Glaswand bildeten und durch mitentstehendes CO₂ aufgewirbelt wurden.

C₆H₂O₆ (170)

Ber. C 42,30; H 1,18; O 56,40; Gef. C 43,10; H 1,32; O 55,60.

Die wäßrige, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung des Dihydrats (84,5 bzw. 74,0 mg) verbrauchte 1 Mol Jod (8,26 bzw. 7,64 ccm 0,1-n-Jodlösung). Mit o-Phenyldiamin entstand das Chinoxalin-Derivat⁶⁾.

Unsere Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

Eingegangen am 13. August 1958 [Z 665]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — 1) A. Lindenbaum u. Mitarbb., Meeting Amer. chem. Soc., April 1958; diese Ztschr. 70, 481 [1958]. — 2) Vgl. a. G. Bock, Dissert., Darmstadt 1958. — 3) Liebigs Ann. Chem. 565, 1 [1949]. — 4) 50 proz. Glyoxal-Lösung sowie die Bisulfit-Verbindung des Glyoxals wurden uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik A.G., Ludwigshafen/Rh., freundlichst zur Verfügung gestellt. — 5) Vgl. F. Henle, Liebigs Ann. Chem. 350, 331 [1906]. — 6) R. Nietzki u. A. W. Schmidt, Ber. dtsc. Chem. Ges. 21, 1228 [1888].

Neuartige Allyl-Umlagerung von Steroid-Hydroperoxyden

Zur photosensibilisierten Autoxydation der Steroide, II¹⁾

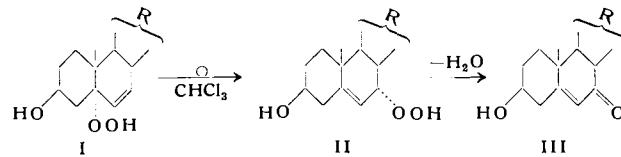
Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK,

Dipl.-Chem. O.-A. NEUMÜLLER und cand. chem.

W. EISFELD

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Δ⁵-Steroide liefern bei der sensibilisierten Photooxydation Hydroperoxyde I²⁾. Diese unterliegen in Chloroform-Lösung einer polarimetrisch verfolgbaren Umwandlung^{3, 4)}. Im Fall des Δ⁶-Cholesten-3β-ol-5α-hydroperoxyds (I, R = C₁₈H₃₀)¹⁾ wurde als Reaktionsprodukt in guter Ausbeute das durch Allyl-Umlagerung entstandene Δ⁵-Cholesten-3β-ol-7α-hydroperoxyd (II, R = C₁₈H₃₀, Fp 154 °C (Zers.), [α]_D²⁰–133 ° in Chloroform) gefaßt, das durch seine Hydrierung zu Δ⁵-Cholesten-3β, 7α-diol charakterisiert wurde. Eine ähnliche Drehungsänderung beobachteten wir in Dioxan,



Dimethylformamid und Pyridin. In den letzteren beiden Lösungsmitteln führte die Reaktion allerdings zu dem aus II durch Wasserabspaltung entstandenen Keton III (R = C₁₈H₃₀). Bei dem Versuch, die teilweise sehr langsam verlaufende Umlagerung durch Zusätze zu beschleunigen, fanden wir, daß in Chloroform, Pyridin und Dioxan unter dem katalytischen Einfluß von Cu-Salzen die Reaktion über intermedial gebildetes II fast quantitativ zu III führte.

Analog entstand aus Δ⁶-Allo pregnen-3β-ol-20-on-5α-hydroperoxyd⁵⁾ durch 36stündiges Stehen in Chloroform das Δ⁵-Pregnen-3β-ol-20-on-7α-hydroperoxyd, während in Pyridin oder in Chloroform, Dioxan bzw. Tetrahydrofuran mit Kupferchlorid-Zusatz das entsprechende 7-Keton gebildet wurde. Einzelheiten zur Umlagerungskinetik sowie zu den zur Identifizierung der Reaktionsprodukte führenden Umsetzungen werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Durch die von uns erstmalig aufgefundene Allyl-Umlagerung von ungesättigten Hydroperoxyden ist nunmehr auch das von S. Bergström⁶⁾ als primäres Autoxydationsprodukt des Cholesterins postulierte Δ⁵-Cholesten-3β-ol-7-hydroperoxyd zugänglich geworden und ein neuer Weg zu in 7α-Stellung hydroxylierten bzw. eine 7-Keto-Gruppe tragenden Steroiden gefunden. Daneben wird auch das Auftreten anomaler Photooxydationsprodukte wie etwa des trans-Isopiperitenyl-hydroperoxyds und des trans-Piperityl-hydroperoxyds⁷⁾ aus Limonen bzw. Carvomenthenen erklärt.

Herrn Dr. Ruschig, Farbwerke Hoechst, sei für die freundliche Überlassung von Pregnenolon gedankt.

Eingegangen am 3. September 1958 [Z 668]

1) I. Mitt.: G. O. Schenck, K. Gollnick u. O.-A. Neumüller, Liebigs Ann. Chem. 603, 46 [1957]. — 2) G. O. Schenck, diese Ztschr. 69, 579 [1957]. — 3) O.-A. Neumüller, Diplomarbeit 1957. — 4) Wie uns Prof. B. Lythgoe, Leeds, freundlicherweise mitgeteilt hat, ist auch in seinem Laboratorium die Umlagerungsreaktion von I zu II bearbeitet worden, worüber er gesondert berichten wird. — 5) G. O. Schenck u. O.-A. Neumüller in A. Schönberg: Präparative organische Photochemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 239. — 6) S. Bergström, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 16, Nr. 10 [1943]. — 7) G. Buchwald, Dissertation, Göttingen 1955.