

## Hydrierungen mit Ammoniak und Chlor

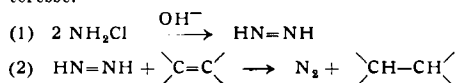
Von Dozent Dr. ERNST SCHMITZ  
und Dipl.-Chem. R. OHME

Institut für Organische Chemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

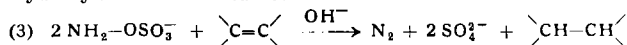
Alkalische Lösungen von Chloramin zerfallen unter Stickstoff-Entwicklung. Bereits F. Raschig vermutete dabei das intermediäre Auftreten von Diimid (Gl. 1)<sup>1)</sup>. Nachdem kürzlich S. Hünig<sup>2)</sup> und E. J. Corey<sup>3)</sup> über die hydrierende Wirkung des Diimids berichtet haben, lag es nahe, die Hydrierung von C-C-Mehrfachbindungen mit Hilfe von Chloramin zu versuchen.

Undecylensäure (I) wurde in alkalischer Lösung mit 4 Molen Chloramin versetzt. Nach Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung war I zu 80 % zur Undecansäure hydriert. Unter den gleichen Bedingungen gab Zimtsäure Hydrozimtsäure (Ausb. 50 %, Fp und Misch-Fp 46–48 °C). Maleinsäure ergab Bernsteinsäure (Fp 184 °C).

Bei der Chloramin-Zersetzung wird also offenbar Diimid als Zwischenstufe durchlaufen. Wegen des überraschend glatten Verlaufes besitzen die Hydrierungen mit Chloramin präparatives Interesse.



Die gleiche Hydrierwirkung besitzen alkalische Lösungen von Hydroxylamin-O-sulfonsäure:



Wir haben so z. B. Zimtsäure zu Hydrozimtsäure (Ausb. 70 %) und Butindiol zu Butendiol (Ausb. 33 %) hydriert.

Eingegangen am 27. Oktober 1961 [Z 159]

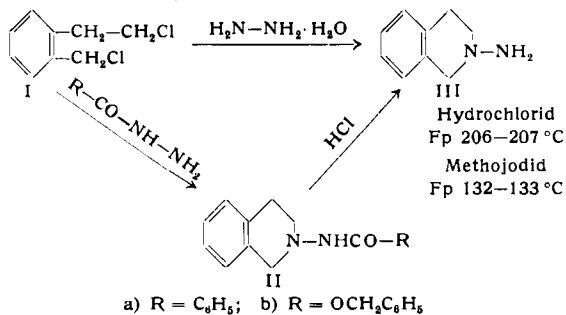
<sup>1)</sup> F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1924, S. 74. — <sup>2)</sup> S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 1961, 353. — <sup>3)</sup> E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Paslo, ebenda 1961, 347. Die Autoren hydrierten mit Hydrazin und einem Oxydationsmittel. Vgl. auch E. E. van Tamelen u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 83, 3725; 3729 [1961].

## Darstellung von N-Amino-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin und seine Oxydation

Von Dr. E. HÖFT und Prof. Dr. A. RIECHE

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie  
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Durch Reaktion von o-(β-Chloräthyl)-benzylehlorid (I) mit 25-proz. Hydrazinhydrat wird N-Amino-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (III) gebildet (Kp<sub>0,02</sub> 70–73 °C, Fp 37–40 °C, Ausb. 54 %).



Das Hydrochlorid von III wurde außerdem durch salzsaure Spaltung des aus I und Benzhydrazid gebildeten 2-(N-Benzamido)-1.2.3.4-tetrahydroisochinolins (IIa, Fp 198–200 °C) und des aus I und Carbobenzoxymethyldiazin erhaltenen 2-(N-Carbobenzoxymethoxyamino)-1.2.3.4-tetrahydroisochinolins (IIb, Fp 145 bis 146 °C) dargestellt.

III gibt als N,N-disubstituiertes Hydrazin-Derivat mit aromatischen Aldehyden die entspr. Hydrazone (p-Nitrobenzal-Verbindung, Fp 116–117 °C; p-Phenylbenzal-Verbindung, Fp 128–129 °C).

Beim Stehen an der Luft, rascher beim Schütteln der benzolischen Lösung mit Sauerstoff, bildet sich aus III das von Schmitz<sup>1)</sup> beschriebene symm. Tetrazin IV. IV entsteht ferner bei der Oxydation von III mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HgO oder Jodlösung.

Eingegangen am 28. Oktober 1961 [Z 156]

<sup>1)</sup> E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1495 [1958].

## Nachweis von Diimin beim Alkali-Zerfall der Hydroxylamin-O-sulfonsäure

Von Prof. Dr. R. APPEL und Dr. W. BÜCHNER

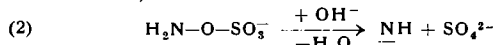
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die thermische Zersetzung von Diäthylsulfimin, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SNH, ergibt u. a. Äthylen und Äthan. Dabei dürfte Äthylen durch Hofmann-Eliminierung, Äthan durch Hydrierung von Äthylen entstanden sein. Als Wasserstoff-Überträger vermuteten wir durch rückläufige Spaltung des Sulfimins nach



gebildete Imin-Radikale<sup>1)</sup>.

Die intermediäre Existenz von Imin-Radikalen wird auch bei der alkalischen Zersetzung der Hydroxylamin-O-sulfonsäure angenommen<sup>2–6)</sup>:



Einen Beweis für beide Anschauungen erhofften wir durch Umsetzung von Olefinen mit den nach Gl. (2) erzeugten NH-Radikalen zu erbringen.

Wir fanden, daß Äthylen, Cyclohexen und Fumarsäure tatsächlich Wasserstoff anlagern, wenn Hydroxylamin-O-sulfonsäure zu alkalischen, wäßrigen oder methanolischen Lösungen der Olefine gefügt wird. Die Ausbeuten an hydrierten Produkten betragen bei stöchiometrischer Anwendung der Hydroxylamin-O-sulfonsäure bis zu 40 %. In Abwesenheit von Olefinen konnte in dem Zersetzungsgas neben N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> auch Wasserstoff festgestellt werden.

Über Hydrierungen mit dem aus Hydrazin durch vorsichtige Oxydation hergestellten Diimin, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, wurde erst kürzlich von S. Hünig<sup>7)</sup> und von E. J. Corey<sup>8)</sup> berichtet. Neben dem gemessenen Zerfall des N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in gleiche Teile Stickstoff und Wasserstoff<sup>9)</sup> stellt besonders die beobachtete cis-Addition an die Dreifachbindung der Phenylpropionsäure über eine Zwischenstufe vom Typ I einen eindeutigen Beweis für die intermediäre Existenz des Diimins dar.

Überraschenderweise konnten wir unter den Reaktionsprodukten der mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure hydrierten Phenylpropionsäure neben Hydrozimtsäure ebenfalls nur cis-Zimtsäure nachweisen. Danach dürfte es sich bei dem hydrierenden Agens um Diimin handeln.

Demgegenüber führte uns die Umsetzung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit ausgeprägt nucleophilen Thioäthern – hierbei entstehen Sulfimine<sup>4)</sup> – zu der Auffassung, daß beim Alkali-Zerfall zunächst NH-Radikale entstehen. Die naheliegende Frage, ob das Diimin tatsächlich auf dem Wege über monomere Imin entstanden ist, bedarf zur Klärung weiterer Experimente.

Professor Dr. S. Hünig danken wir für die Überlassung einer Vorschrift zum Nachweis geringer Mengen trans-Zimtsäure neben Phenylpropionsäure.

Eingegangen am 13. November 1961 [Z 170]

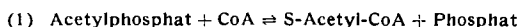
<sup>1)</sup> R. Appel u. W. Büchner, Chem. Ber., im Druck. — <sup>2)</sup> F. Sommer, O. F. Schultz u. M. Nassau, Z. anorg. allg. Chem. 147, 142 [1924]. — <sup>3)</sup> H. E. M. Specht, A. W. Browne u. K. W. Sherk, J. Amer. chem. Soc. 61, 1083 [1939]. — <sup>4)</sup> R. Appel, W. Büchner u. E. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958]. — <sup>5)</sup> U. Wannagat u. R. Pfeifferschneder, Z. anorg. allg. Chem. 297, 151 [1958]. — <sup>6)</sup> Siehe auch H. J. Matsuguma u. L. F. Audrieth, J. inorg. nucl. Chem. 12, 186 [1959]. — <sup>7)</sup> S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 1961, 353. — <sup>8)</sup> E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Paslo, Tetrahedron Letters 1961, 347. — <sup>9)</sup> Siehe auch F. Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1924, S. 196.

## Kristallisation von Phosphotransacetylase aus Clostridium kluveri

Von Dr. H.-U. BERGMAYER, H. KLOTZSCH  
und G. LANG

Biochemische Abteilung Tützing der Fa. C. F. Boehringer & Soehne  
GmbH., Mannheim

E. R. Stadtman<sup>1)</sup> berichtete 1952 über die Anreicherung des Enzyms Phosphotransacetylase (PTA) aus zellfreien Extrakten von Clostridium kluveri. Das Enzym katalysiert die Reaktion



Es ist uns gelungen, das Enzym in kristalliner Form zu erhalten, wenn wir Clostridium kluveri in einem crotonsäure-haltigen Nährmedium züchteten und so besonders hoch aktives Material erhielten. In Anlehnung an das Verfahren von Stadtman extrahieren wir mit Phosphat-Puffer, fraktionieren mit Alkohol und mit Ammoniumsulfat. Nach Dialyse und Chromatographie an DEAE-Cellu-