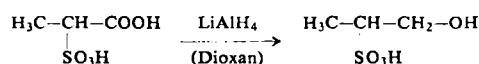


Darstellung der 1-Hydroxypropan-2-sulfonsäure

Von Dr. Heinz Schmitz, Dr. H. Großpietsch,
Dr. H. Kaltenhäuser und Dr. H. Wendt

Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/Main-Höchst

Die 1-Hydroxypropan-2-sulfonsäure soll sich nach *Raschig* und *Prahl* [1] durch Umsetzung von Chlorpropylenglykolacetat mit K_2SO_3 (Synthese I) und nach *Manecke* [2] durch Hydrolyse des durch Reaktion von Sulfurylchlorid mit n-Propanol hergestellten Propylensulfonylids (Synthese II) darstellen lassen. Da bei diesen Synthesen möglicherweise Umlagerungen eintreten, stellten wir die 1-Hydroxypropan-2-sulfonsäure durch Reduktion von α -Sulfopropionsäure mit $LiAlH_4$ in Dioxan dar (Synthese III).



Das IR-Spektrum des Bariumsalzes dieser Säure war verschieden von den untereinander gleichen IR-Spektren der Bariumhydroxypropansulfonate aus den Synthesen I und II. Die von den genannten Autoren hergestellten Hydroxypropansulfonsäuren können demnach nur die Konstitution der 2-Hydroxypropan-1-sulfonsäure oder der 1-Hydroxypropan-3-sulfonsäure besitzen. Letztere ist durch Hydrolyse aus dem 1,3-Propansulton zugänglich; das IR-Spektrum ihres Bariumsalzes ist verschieden von den IR-Spektren der über die Synthesen I, II und III erhaltenen Bariumsalze. Die 2-Hydroxypropan-1-sulfonsäure wurde durch Reduktion von Acetonsulfonsäure hergestellt (Synthese IV); ihr Bariumsalz zeigt das gleiche IR-Spektrum wie das der Bariumsalze aus den Synthesen I und II.

Auch durch Vergleich der Schmelzpunkte der Phenylhydrazone salze und der durch Umsetzung mit Methylamin hergestellten N-Methylamino-propansulfonsäuren konnte bewiesen werden, daß sowohl die von *Raschig* und *Prahl* als auch die von *Manecke* beschriebenen Hydroxypropansulfonsäuren die Konstitution einer 2-Hydroxypropan-1-sulfonsäure haben.

Verb. nach Synthese	Phenylhydrazone salz		N-Methylamino- propansulfonsäure	
	Fp [°C]	Misch-Fp [°C]	Fp [°C]	Misch-Fp [°C]
II	136		193,5	
III	125,5	114	—	
IV	135		194	
II + IV		135		193,5

Willems [3] bezeichnete die von ihm aus 2-Brompropanol und Na_2SO_3 hergestellte Substanz ebenfalls als 1-Hydroxypropan-2-sulfonsäure, da sie sich als identisch mit der von *Manecke* beschriebenen Säure erwies. Auf Grund unserer Untersuchungen hat auch *Willems* die 2-Hydroxypropan-1-sulfonsäure erhalten.

Eingegangen am 21. Februar 1963 [Z 451]

- [1] F. Raschig u. W. Prahl, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 179 (1928).
[2] G. Manecke, Chem. Ber. 85, 160 (1952).
[3] J. Willems, Bull. Soc. Chim. Belg. 64, 409 (1955).

Isolierung des Phenylschwefelradikals

Organische Schwefelradikale II [1]

Von Dozent Dr. Ulrich Schmidt
und Dipl.-Chem. Asmus Müller

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Radikalonen des zweibindigen Schwefels ($R-S^{\cdot}-R$) wurden von uns in oxydierten schwefelsauren Lösungen von p,p'-Dimethoxy-diphenylsulfid, p-Phenylendimercaptan-diaryläthern und Tetraarylthiophenen nachgewiesen [1]. Radikale des einbindigen Schwefels ($R-Sx$) sind vielfach gesucht

worden, wurden jedoch bisher nie gefunden [2]. Die Existenz des Phenylschwefel-Radikals ($Ph-Sx$) wurde nun von uns bewiesen:

Beim Bestrahlen von verdampfendem Diphenyldisulfid mit kurzwelligem UV bei 1 Torr und hoher Trägergasgeschwindigkeit (N_2) ließen sich noch 10 cm hinter der Bestrahlungszone Phenyl-S-Radikale als Thiophenol nach Dehydrierung eingeblasenen Cumols nachweisen.

Bestrahlte man ohne Trägergas bei 0,1 Torr verdampfendes Diphenyldisulfid und kondensierte wenige cm dahinter an einem durch flüssigen N_2 gekühlten Finger, so schlug sich $Ph-Sx$ in Gestalt eines roten Belages nieder, der im Vakuum bei $-200^{\circ}C$ stundenlang erhalten blieb, jedoch schon bei $-100^{\circ}C$ innerhalb weniger Minuten verschwand. Durch Disproportionierung oder Wasserstoffentzug aus Diphenyldisulfid bildete sich Thiophenol. Die EPR-Messung bei $-200^{\circ}C$ ergab ein kräftiges Signal mit typisch anisotropem g-Faktor. Der g-Tensor ist nahezu axialsymmetrisch und weist die beiden Extremalwerte $g_{\perp} = 2,006$ und $g_{\parallel} = 2,012$ auf, soweit sich diese Werte aus den Pulverspektren bestimmen lassen. Damit ist nachgewiesen, daß das ungepaarte Elektron weitgehend am Schwefel lokalisiert ist, da sich nur im Falle eines ziemlich gut lokalisierten Elektrons eine so starke g-Anisotropie erklären läßt.

Eingegangen am 25. Februar 1963 [Z 453]

[1] I. Mitteilung: Angew. Chem. 72, 708 (1960).

[2] Literatur s. III. Mitteilung, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Der Becquerel-Effekt als Mittel zur Untersuchung photochemischer Reaktionen

Von Doz. Dr. H. Mauser und Dipl.-Chem. U. Sproesser

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

Wir untersuchen den „Becquerel-Effekt gelöster organischer Substanzen“ [1]. Bringt man in die Lösung eines geeigneten organischen Stoffes zwei gleiche Elektroden und belichtet die eine, so baut sich eine Potentialdifferenz auf, die nach einigen Minuten stationär wird. Schaltet man die Lichtquelle ab, so bricht die Potentialdifferenz im Laufe der Zeit zusammen.

Es wurden über 100 Systeme untersucht: aromatische und aliphatische Oxo- und Dioxoverbindungen, aromatische Nitroverbindungen, aliphatische Halogenverbindungen und Salpetrigsäureester sowie polymerisierbare, ungesättigte Verbindungen in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen, Dimethylsulfoxid oder Tetramethylensulfon. Die Photopotentiale und -ströme wurden als Funktion der Zeit in Abhängigkeit von Wellenlänge und Intensität gemessen [2].

Ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenzähigkeit und Becquerel-Aktivität, wie in der älteren Literatur angegeben, wurde nicht gefunden. Nur solche Systeme geben den Effekt, die unter den Versuchsbedingungen photochemisch reagieren und bei denen Mechanismen über Radikale nachgewiesen oder wahrscheinlich sind; inaktiv sind – soweit bis jetzt untersucht – Systeme, in denen eine cis-trans-Umlagerung oder Isomerisation abläuft.

Die Meßergebnisse führen zu dem Schluß, daß intermediär auftretende Radikale mit der belichteten Elektrode Elektronen austauschen und ihr so ein Potential aufprägen. Alle Potential-Zeit-Kurven können auf wenige Typen zurückgeführt werden. Parallelen zwischen Kurven- und Reaktionstyp zeichnen sich ab. Die An- und Abklingkurven lassen sich häufig durch Überlagerung von zwei einfachen Kurven gleichen oder ungleichen Vorzeichen deutens. Daraus kann auf verschiedene, radikalische Zwischenprodukte geschlossen werden. Erwartungsgemäß beeinflussen die Reinheit der eingesetzten Stoffe sowie Sauerstoff und andere Radikalfänger den Verlauf der Kurven.

Nach dem Stand unserer Arbeit kann man mit dem Effekt photochemische Reaktionen mit radikalischem Mechanismus nachweisen und für diese die wirksamen Spektralbereiche, im besonderen deren langwellige Grenze, bestimmen. In günstigen Fällen kann man die Reaktionen in einem Bereich von 200 bis 400 nm untersuchen.

stigen Fällen ist es möglich, die Mechanismen bei verschiedenen Spektralbereichen zu erkennen.

Ein eingegangen am 25. Februar 1963 [Z 455]

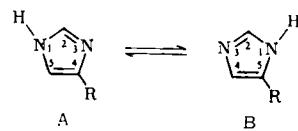
- [1] E. Bocquerel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 9, 145 (1839); letzte zusammenfassende Darstellung: A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, Chem. Reviews 31, 177 (1942).
 [2] Versuchsanordnung s. U. Sproesser, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1962.

Protonenresonanz-Untersuchungen zur Struktur der „4(oder 5)-substituierten Imidazole“

Von Prof. Dr. H. A. Staab und Dr. A. Mannschreck

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Von „4(oder 5)-substituierten Imidazolen“ lassen sich keine tautomeren Formen A und B isolieren [1]. Auch gelang es nicht nachzuweisen, ob solche Verbindungen als A oder B vorliegen.

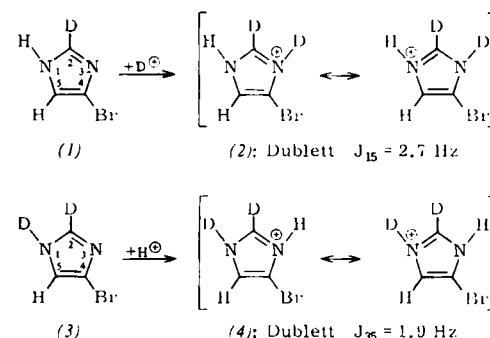


Vorstellungen wie die Annahme einer besonderen „mesohydrienen Tautomerie“ [2] oder die auf spektroskopische Befunde gestützte Ansicht [3], daß Imidazole sowohl im kristallisierten Zustand als auch in unpolaren Lösungsmitteln als Ionenpaare von Imidazol-Anionen und Imidazol-Kationen vorliegen, führten dazu, die Unterscheidung von 4- und 5-substituierten Imidazolen für unmöglich zu halten [3,4]. Unsere Protonenresonanz-Untersuchungen widersprechen für die hier untersuchten 4(oder 5)-substituierten Imidazole solchen Annahmen und zeigen, daß die Verbindungen ganz überwiegend in einer definierten Form vorliegen, für die sich die Unterscheidung zwischen 4- und 5-Substitution auf Grund der Spin-Spin-Kopplungskonstanten treffen läßt.

Wird 4(oder 5)-Bromimidazol, das zur Vereinfachung der Protonenresonanz-Spektren in der 2-Stellung deuteriert ist (1), in konz. D_2SO_4 gelöst, so beobachtet man für die H_4 (oder 5)-Resonanz des Imidazol-Kations durch Kopplung mit dem N_1 -Proton ein Dublett mit $J = 2,7$ Hz [5]; dieses Dublett geht durch Austausch des N_1 -Protons gegen Deuterium mit einer Halbwertszeit von etwa 30 min ($\sim 35^\circ C$; 0,3 Mol/l) in ein Singulett über. Andererseits erhält man aus 1,2-d2-4(oder 5)-Bromimidazol (3) in konz. H_2SO_4 ein anderes Dublett mit $J = 1,9$ Hz; dieses geht durch D/H-Austausch in ein Dublett von Dubletts über, das schon von dem

2-d-4(oder 5)-Bromimidazolium-Kation in H_2SO_4 bekannt war [5].

Das 2-d-4(oder 5)-Bromimidazol (1) in D_2SO_4 und die entspr. N_1 -deuterierte Verbindung (3) in H_2SO_4 ergeben also zwei verschiedene isomere Kationen (2) und (4). Die für sie angegebene Strukturzuordnung stützt sich auf die bei solchen Fünfringsystemen berechtigte [6] Annahme, daß die größere Kopplungskonstante ($J = 2,7$ Hz) für dasjenige Kation (2) gilt, in dem die in Spin-Spin-Wechselwirkung stehenden Protonen benachbart sind. Die Imidazole (1) und (3) werden demnach als 4-substituierte Verbindungen (A) protoniert.



Analoge Ergebnisse wurden bei 2-Methyl-4 (oder 5)-bromimidazol erhalten ($J_{15} = 2,6$ Hz; $J_{35} = 2,0$ Hz; Halbwertszeit des H/D-Austauschs: etwa 200 min). Untersuchungen am Histidin und Histamin sind im Gange; hier sind die Verhältnisse wegen der zusätzlichen Kopplung des 4(oder 5)-Protons mit der Methylengruppe der Seitenkette komplizierter.

Ein eingegangen am 5. März 1962 [Z 460]

- [1] Literaturübersicht: K. Hofmann: Imidazole and its Derivatives, New York 1953; E. S. Schipper u. A. R. Day: Imidazoles and Condensed Imidazoles, in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds, Vol. 5, New York 1957, S. 194.

- [2] Siehe z. B. L. Hunter, J. chem. Soc. (London) 1945, 806.

- [3] W. Otting, Chem. Ber. 89, 2887 (1956).

- [4] E. H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds, Vol. IV A, Amsterdam 1957, S. 286; vgl. auch H. Bredereck, R. Gompper u. F. Reich, Chem. Ber. 93, 723 (1960).

- [5] Eine ausführliche Behandlung der Protonenresonanzen von Imidazolen und Imidazolium-Kationen wird von A. Mannschreck, W. Seitz u. H. A. Staab [Ber. Bunsenges. physik. Chem. (im Druck)] gegeben; vgl. auch H. A. Staab u. A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1962, 913.

- [6] B. Dischler u. G. Englert, Z. Naturforsch. 16a, 1180 (1961); S. Gronowitz, A.-B. Hörfeldt, B. Gestblom u. R. A. Hoffmann, Arkiv Kemi 18, 133, 151 (1961); R. J. Abraham u. H. J. Bernstein, Can. J. Chem. 39, 905 (1961); H. A. Staab u. A. Mannschreck, Chem. Ber. (in Vorber.).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium on Radioactive Dating

Athen, 19. bis 23. November 1962

Aus den Vorträgen:

Datierungen von Meteoriten

Meteorite sind vorläufig noch die einzigen außerirdischen Materiestücke, die auf der Erde verfügbar sind. Zwei Fragen stehen derzeit im Vordergrund ihrer Erforschung: Wie lange war der Meteorit der kosmischen Strahlung ausgesetzt (kosmisches Strahlungsalter), und wie lange befindet sich der Meteorit schon auf der Erde (terrestrisches Alter)?

Zur Klärung dieser Frage analysierten E. Vilsek und H. Wänke (Mainz) etwa 50 Meteorit-Proben auf Chlor-36 und Argon-39. Der Vergleich der gewonnenen Daten miteinander und mit der Bestimmung anderer durch kosmische Strahlung erzeugter radioaktiver Isotope gestattete die Berechnung des

terrestrischen Alters der Meteorite; es wurden Werte zwischen einigen hundert und mehr als 1,5 Millionen Jahren gefunden. Die kosmische Strahlungsexposition konnte durch Vergleich der Chlor-36- und Argon-39-Messungen mit Edelgasbestimmungen berechnet werden. Dabei zeigte sich, daß die kosmische Strahlungsexposition der Eisenmeteorite gewöhnlich sehr viel höher ist als die von Steinmeteoriten. Bei der Untersuchung verschiedener Proben sehr großer Meteorite ergaben sich häufig unterschiedliche Strahlungsexpositionen. Dies läßt sich durch den Zusammenstoß und das Zerplatzen der Meteorite im Weltraum erklären.

Die kosmische Strahlungsexposition untersuchten auch P. S. Goel und T. P. Kohman (Pittsburgh, Pennsylvania/USA) durch Chlor-36-Messungen an 27 Proben von 10 Eisen-