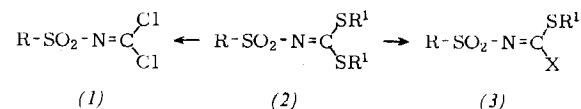


## Synthese von N-Sulfonyl-iminokohlensäure-thioesterhalogeniden

Von Doz. Dr. R. Neidlein und W. Haussmann

Institut für Pharmazeutische Chemie  
und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

N-{Alkyl(Aryl)sulfonyl}-dichlor-iminomethan (1) [1, 2] werden durch Einwirkung von elementarem Chlor auf N-Sulfonyl-iminodithiokohlensäureester (2) [3, 4] in siedendem Tetra-



chlorkohlenstoff gewonnen. Äquimolare Mengen Brom reagieren dagegen unter analogen Bedingungen mit (2) zu den N-Sulfonyl-iminokohlensäure-thioesterbromiden (3), X = Br. Spaltet man (2) unter gleichen Bedingungen mit äquimolaren Mengen Sulfurylchlorid, so entstehen N-Sulfonyl-iminokohlensäure-thioesterchloride (3), X = Cl.

(3)				
X	R	R <sup>1</sup>	Fp [°C]	Ausb. [%]
Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	68–69	39
Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	52–53	74
Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	65–66	93
Cl	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	89–90	89

Die Struktur der neuen Verbindungen ist durch die IR-Spektren gesichert. N-Sulfonyl-iminokohlensäure-thioesterbromide zeigen bei 6,5 und 11,2  $\mu$  die für die Imidbromid-Gruppierung charakteristischen Absorptionsbanden, N-Sulfonyl-iminokohlensäure-thioesterchloride Banden für die Imidchlorid-Gruppe zwischen 6,4 und 6,6  $\mu$  sowie zwischen 10,6 und 10,9  $\mu$ . Für alle N-Sulfonyl-iminokohlensäure-thioesterhalogenide sind befriedigende Elementaranalysen erhalten worden.

Eingegangen am 5. Mai 1965 [Z 971]

[1] R. Neidlein u. W. Haussmann, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] R. Neidlein u. W. Haussmann, Südwestdeutsche Chemiedozententagung Mainz, vom 27. bis 30. April 1965.

[3] R. Gompper u. W. Hägele, Angew. Chem. 74, 753 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 553 (1962).

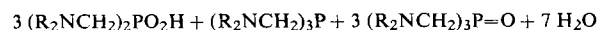
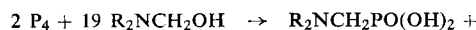
[4] DAS 1 163 802 (27. Aug. 1964), Erf.: R. Gompper, R. Wegler, K. Dickorée u. W. Hägele, Farbenfabriken Bayer AG.

## $\alpha$ -Aminoalkylierung von weißem Phosphor [1]

Von Dr. Ludwig Maier

Monsanto Research SA., Zürich (Schweiz)

In Fortführung unserer Untersuchungen über die direkte Synthese von organischen Phosphorverbindungen aus elementarem Phosphor [2] fanden wir in der Umsetzung von weißem Phosphor mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen eine einfache Methode zur Herstellung von tertiären Phosphinoxyden. Als Nebenprodukte entstehen Phosphon- und Phosphinsäuren und in einigen Fällen auch das tertiäre Phosphin:



Die Ausbeute an tertiärem Phosphinoxyd hängt vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner und vom Lösungsmittel ab. Die höchsten Ausbeuten erreicht man bei einem Molverhältnis Phosphor:N-Hydroxymethyl-dialkylamin = 1:2,5 und mit Wasser/Alkohol (1:2 v/v) als Lösungsmittel. Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 1–8 Std. Man isoliert das Phosphinoxyd durch Extraktion mit Benzol oder Äther und Umkristallisieren aus Hexan oder Petroläther.

(RR<sup>1</sup>NCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P=O

R	R <sup>1</sup>	Fp [°C]	Ausb. [a] [%]	<sup>31</sup> P-NMR, chem. Verschiebg. [b] [ppm]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	158–159	44,6	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,4–74,2	18,2 [c]	–43,2
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	214–215	3,2	
	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> –	151–153	35,0	
	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> –	119–120	37,2	–51,0 $\pm$ 0,5
	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –	160–161,3	20,3	–50,6

[a] Bezogen auf eingesetzten weißen Phosphor.

[b] Bezogen auf 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als internen Standard.

[c] Daneben wurden 5,1 % [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>P, Kp = 110–115 °C/1,2 Torr, isoliert.

Eingegangen am 7. Mai 1965 [Z 972]

[1] XIX. Mitteilung über organische Phosphorverbindungen. – XVIII. Mitteilung: L. Maier, Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] L. Maier, Angew. Chem. 71, 574 (1959); Helv. chim. Acta 46, 2026 (1963).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Neuere Untersuchungen über Oxydasen und Peroxydasen

C. Baron, Dijon (Frankreich)

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 7. Januar 1965

Gegenstand des Vortrags waren präparative, enzymologische und physiologische Untersuchungen an zwei Leberenzymen, die im Stoffwechsel gesunder und krebserkrankter Zellen eine noch wenig erforschte Rolle spielen: Katalase, zu den sonst bestuntersuchten Enzymen gehörend, und Aminooxydase, über deren Eigenschaften noch relativ wenig bekannt ist. Da Katalase bei Hautverletzungen heilend wirkt, wurden Experimente mit künstlich (durch Calciumtriphosphat) erzeugten Granulomen durchgeführt. Katalase bedingte eine intensive Fibroblasten-Proliferation und das Entstehen von Kollagenfasern.

Die Enzympräparate für alle Versuche waren kristallisierte Katalase und Aminooxydase-Präparate niedrigeren Reinheitsgrades. Die relativ feste Bindung in den Mitochondrien erschwert das Anreichern dieses zweiten Enzyms erheblich. Zum Lösen dieser Bindungen erwiesen sich Detergentien, besonders eine 0,2-proz. Natriumlaurylsulfat-Lösung bei pH = 7 und 20 °C, am wirksamsten. Auf diese Weise gelang es, ohne Aktivitätsverlust im ersten Schritt ca. 30 % des Enzyms in Lösung zu bringen, beim zweiten Schritt weitere 20 %. Die Präparate waren frei von Diaminooxydase-Aktivität.

Über das bisher bekannte physiologische Tatsachenmaterial hinausgehend, wonach Stoffwechselprodukte von Krebszellen auf Katalase hemmend wirken, stellten Baron und Mitarbeiter die These auf, daß auch gesunde Zellen Katalase-Inhibitoren enthalten. Sie bewiesen ihre Vermutung durch Hemmversuche hauptsächlich mit Zellextrakten aus Hühnerembryos, aus Gewebe, das sich ähnlich dem Krebsgewebe durch beschleunigtes Zellwachstum auszeichnet. In der