

7,5 Å entspricht. Dieser Wert liegt sehr nah bei dem, den man an Modellen für den Mg–Mg-Abstand zwischen zwei parallel angeordneten, durch ein Molekül Wasser getrennten Chlorophyllmolekülen findet.

In früheren Arbeiten<sup>[3,4c]</sup> war festgestellt worden, daß zwischen der Absorption im sichtbaren Gebiet und dem Maß der Chlorophyll-Hydratisierung ein direkter Zusammenhang besteht. Es ist jetzt klar, daß dies ein Zusammenhang zwischen  $\lambda_{\max}$  (rot) und dem Vorhandensein von (Chl–H<sub>2</sub>O)-Aggregaten ist. Die durch Chlorophyll-Wasser-Aggregate verursachte Rotverschiebung führt zu der Frage, ob zwischen diesen Aggregaten und den langwellig absorbierenden Chlorophyllformen in lebenden Pflanzen eine Beziehung besteht.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 697]

[\*] Dr. J. J. Katz und Dr. K. Ballschmieder  
Chemistry Division, Argonne National Laboratory  
Argonne, Illinois 60439 (USA)

[1] Diese Arbeit wurde von der U.S. Atomic Energy Commission unterstützt.

[2] E. I. Rabinowitch: Photosynthesis. Interscience, New York 1945, Bd. I, S. 450.

[3] E. E. Jacobs, A. E. Vatter u. A. S. Holt, Arch. Biochem. Biophysics 53, 228 (1954).

[4] [a] G. Sherman u. S. F. Wang, Nature (London) 212, 588 (1966); [b] G. Sherman u. S. F. Wang, Photochem. Photobiol. 6, 239 (1967); [c] G. Sherman u. H. Linschitz, Nature (London) 215, 511 (1967).

[5] J. J. Katz, G. L. Closs, F. C. Pennington, M. R. Thomas u. H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. 85, 3801 (1963).

[6] G. L. Closs, J. J. Katz, F. C. Pennington, M. R. Thomas u. H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. 85, 3809 (1963).

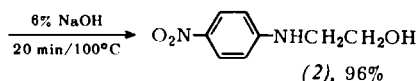
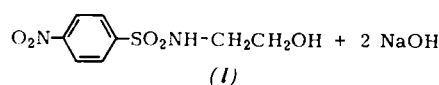
[7] J. J. Katz, H. H. Strain, D. L. Leussing u. R. C. Dougherty, J. Amer. chem. Soc. 90, 784 (1968).

[8] J. J. Katz, R. C. Dougherty u. L. J. Boucher in L. P. Vernon u. G. R. Seely: The Chlorophylls. Academic Press, New York 1966, Kap. 7, S. 185.

## Neue Umlagerung vom Typ der Smiles-Reaktion

Von K. G. Kleb[\*]

*N*-(2-Hydroxyäthyl)-4-nitrobenzolsulfonamid (1) reagiert beim Kochen mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge zum 2-Hydroxyäthyl-4-nitrophenylamin (2).



Derivate mit Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylresten an den C-Atomen oder am N-Atom der 2-Hydroxyäthylamid-Gruppe reagieren in gleicher Weise. Die Ausbeuten sind meist ebenfalls sehr hoch, die Reaktionszeit ist jedoch unterschiedlich. Keine Reaktion zeigen Hydroxyalkylamide, deren Hydroxygruppe sich nicht in  $\beta$ -Stellung befindet oder sterisch behindert ist.

Gleichfalls unverändert bleiben 2-Hydroxyalkylamide der 3-Nitrobenzolsulfonsäure, während die Derivate der 2-Nitrobenzolsulfonsäure unter Bildung von 2-Hydroxyalkylaminen reagieren. Allerdings werden hier die Ausbeuten durch konkurrierende Reaktionen meist erheblich vermindert. So entsteht beispielsweise aus *N*-(2-Hydroxyäthyl)-*N*-methyl-2-nitrobenzolsulfonamid beim Kochen mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge nur eine Spur des Amins, dagegen mit ca. 28 % Ausbeute das 2-Methyl-3,4-dihydro-2*H*-5,1,2-benzoxathiazepin-1,1-dioxid (Fp = 118–119 °C).

Ausgangsverbindung	Umlagerungsprodukt	
	Fp (°C)	Ausb. (%)
4-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –SO <sub>2</sub> –NH–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH	110	96
4-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –SO <sub>2</sub> –N(CH <sub>3</sub> )–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH	104	89
4-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –SO <sub>2</sub> –N(CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	104–105	87
4-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –SO <sub>2</sub> –N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH	106	90
4-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –SO <sub>2</sub> –NH–CH <sub>2</sub> –CH(CH <sub>3</sub> )–OH	85–86	91
4-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –SO <sub>2</sub> –NH–C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH	123–124	95
2-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –SO <sub>2</sub> –NH–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH	75	8
4,5-Cl <sub>2</sub> -2-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> –SO <sub>2</sub> –NH–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH	143–144	60
2,4-(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> –SO <sub>2</sub> –NH–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –OH	86	97
2-Benzothiazolyl-SO <sub>2</sub> –NH–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> OH	107	82

*N*-(2-Hydroxyäthyl)benzthiazol-2-sulfonamid und besonders *N*-(2-Hydroxyäthyl)-2,4-dinitrobenzolsulfonamid (Fp = 97 °C) sind erheblich reaktionsfähiger. Sie lagern sich bereits bei milden Bedingungen um, so daß die Herstellung der reinen Sulfonamide, frei von den Umlagerungsprodukten, Sorgfalt erfordert.

Abweichend verhalten sich die 2-Hydroxyarylamide der 2- oder 4-Nitrobenzolsulfonsäure. Zwar reagieren auch sie in siedender, verdünnter Natronlauge unter Eliminierung der SO<sub>2</sub>-Gruppe, bilden jedoch 2-Aminoaryläther. Beispielsweise entsteht aus *N*-(2-Hydroxyphenyl)-4-nitrobenzolsulfonamid durch 2-stündiges Kochen in 6,5-proz. Natronlauge mit 92 % Ausbeute 2-Aminophenyl-4-nitrophenyläther (Fp = 122 °C).

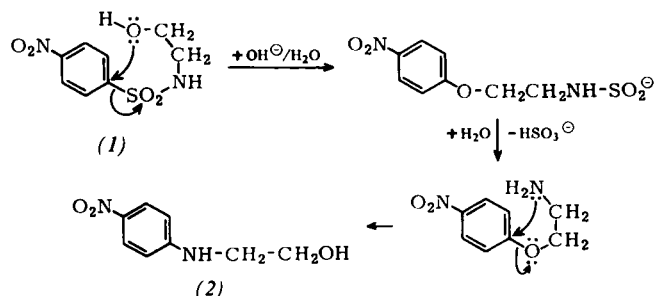
Erst das stärker negativ substituierte *N*-(2-Hydroxyphenyl)-2,4-dinitrobenzolsulfonamid reagiert zum 2-Hydroxyphenyl-2,4-dinitrophenylamin (Fp = 206 °C).

2-Aminoalkyl-4-nitrophenyläther lassen sich bei der Reaktion entsprechender Ausgangsverbindungen nicht fassen. Sie lagern sich so leicht in 2-Hydroxyalkyl-4-nitrophenylamine um, daß ihre Herstellung auf dem üblichen Weg nicht möglich ist<sup>[1]</sup>. Diese Befunde zeigen, daß die SO<sub>2</sub>-Eliminierung nur abläuft, wenn

1. ein stark positiviertes, aromatisches C-Atom die Sulfonamidgruppe trägt und
2. eine Hydroxygruppe in 2-Stellung eines Alkyl- oder Aryl-amidrestes vorliegt.

Aus dem Verhalten der 2-Hydroxyphenylamide der 4- oder 2-Nitrobenzolsulfonsäure einerseits und der 2-Aminoalkyl-4-nitrophenyläther andererseits ist zu schließen, daß letztere Zwischenstufen bei der Reaktion der *N*-(2-Hydroxyalkyl)-4-nitrobenzolsulfonamide sind und daß ihr Nachweis nur deshalb nicht gelingt, weil ihre Weiterreaktion schneller erfolgt als die Umlagerung, die zu ihrer Entstehung führt.

Wir nehmen daher an, daß die SO<sub>2</sub>-Gruppe während einer Umlagerung in zwei intramolekular verlaufenden nucleophilen Substitutionsreaktionen eliminiert wird. Die Reaktion verläuft demnach in ihren Teilschritten nach Art der Smiles-



Umlagerung<sup>[2]</sup> und der von Backer et al.<sup>[3]</sup> sowie Caldwell und Schweiker<sup>[4]</sup> beschriebenen Varianten. Sie ist ein Sonderfall, da auf dem Weg über zwei Umlagerungen nach Verlust eines Moleküls SO<sub>2</sub> die ursprüngliche Reihenfolge der Atome wiederhergestellt wird. Der erste Teilschritt ist außerdem eine neue Variante der Smiles-Umlagerung.

Präparativ kann die beschriebene Umlagerung vorteilhaft sein, da die Ausgangsmaterialien meist gut zugänglich und die Operationen einfach durchzuführen sind. Bei nicht ausreichendem Überschuß an Alkalihydroxid oder bei Anwendung schwach alkalisch reagierender Substanzen, z.B. Natriumcarbonat oder Ammoniak, treten Nebenreaktionen durch die Reduktionswirkung des entstehenden Sulfits auf die Nitrogruppe auf.

Eingegangen am 6. Juli 1967 und am 9. Januar 1968

[Z 706]

[\*] Dr. K. G. Kleb

Zwischenprodukte-Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen

[1] Bei den von A. Weddige, J. prakt. Chem. (2) 24, 247, 254 (1881), als 2-Nitro- und 4-Nitrophenoxy-äthylamin beschriebenen Verbindungen handelt es sich in Wirklichkeit um die Umlagerungsprodukte 2-Nitro- bzw. 4-Nitrophenyl-2-hydroxyäthylamin (Fp = 75 bzw. 110 °C) (siehe auch [4]).

[2] Zusammenfassung der Arbeiten von S. Smiles: H. B. Watson, Ann. Rep. Progr. Chem. 36, 197 (1939).

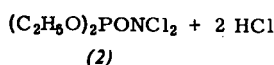
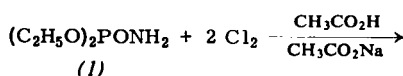
[3] H. J. Backer u. S. K. Wadman, Rec. Trav. chim. Pay-Bas 68, 595 (1949).

[4] W. T. Caldwell u. G. C. Schweiker, J. Amer. chem. Soc. 74, 5187 (1952).

### Synthese von *O,O*-Diäthyl-*N,N*-dichloramidophosphat und seine Verwendung zur Darstellung von $\beta$ -Chloraminen aus Olefinen

Von A. Zwierzak und A. Koziara[\*]

Wir fanden, daß die Chlorierung von *O,O*-Diäthylamidophosphat (1) mit gasförmigem Chlor bei 15 bis 20 °C in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von Acetatpuffer (pH = 6,3) zur Bildung von *O,O*-Diäthyl-*N,N*-dichloramidophosphat (2) führt. Ausbeute: 85 %. Die Reaktion ist stark exotherm.

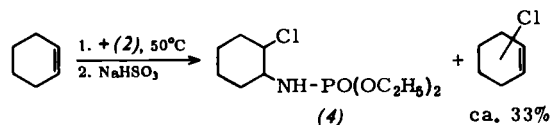
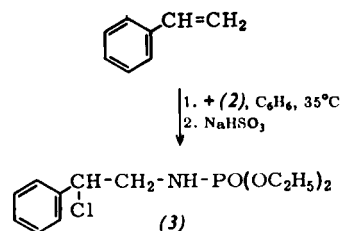


Die Verbindung (2) ist eine gelbe, bewegliche Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung destillieren läßt und bei Raumtemperatur beständig ist. Kp = 56–57 °C/0,01 Torr,  $n_D^{20} = 1,4620$ . Die Struktur der Verbindung wird durch die Elementaranalyse, die jodometrische Chlorbestimmung und das IR-Spektrum [ $\nu_{max} = 1288 \text{ cm}^{-1}$  (P=O),  $1268 \text{ cm}^{-1}$  (P–O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] belegt.

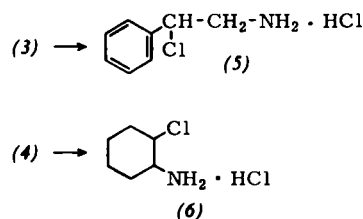
In Analogie zum *N,N*-Dichlorurethan<sup>[1]</sup> lagert sich (2) leicht an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Styrol oder Cyclohexen, an und bildet *N*-Chlor-*N*-( $\beta$ -chloralkyl)amidophosphate, die mit 20-proz. wäßrigem Natriumhydrogensulfit leicht zu den *N*-( $\beta$ -Chloralkyl)amidophosphaten (3) und (4) reduziert werden können.

Die Verbindung (3) ist ein hellgelbes, dichtes Öl, das sich dünnschichtchromatographisch als rein erwies, Kp = 135 bis 136 °C/0,01 Torr,  $n_D^{20} = 1,5097$ , Ausbeute 67 %. IR (cm<sup>-1</sup>): 3220 st (NH), 1245 st (P=O), 1170 m (P–O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1064 st, 1037 st (P–O–C<sub>as</sub>)<sup>[2]</sup>. <sup>1</sup>H-NMR: Breites Singulett bei  $\tau = 2,66$  (5 H), Triplett bei  $\tau = 5,03$  (Benzyl-H), J = 7,0 Hz, zwei Quintetts bei  $\tau = 6,01$  und  $6,05$  (4 H), zwei Dubletts bei  $\tau = 6,64$  (2 H), J<sub>H–CH</sub> = 7,0 Hz, J<sub>H–NH</sub> = 10,4 Hz, ein Triplett bei  $\tau = 8,75$  (6 H), J = 6,8 Hz.

Die Verbindung (4) wurde durch Molekulardestillation gereinigt. Sie ist ein hell-orangefarbenes, dichtes Öl, das in der



Kälte teilweise zu farblosen Kristallen (4a) erstarrt; Ausbeute: 7 %. Die Ausbeute des nicht kristallisierenden Rückstands (4b) beträgt 18 %. (4a) wurde als reines *trans*-Isomer, (4b) als Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomere identifiziert. – (4a): Fp = 72–74 °C (aus Petroläther), IR (cm<sup>-1</sup>): 3200 st (NH), 1250 st, 1237 st (P=O), 1168 s (P–O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1065 st 1040 st (P–O–C<sub>as</sub>), 739 m (C–Cl?). <sup>1</sup>H-NMR: Quintett bei  $\tau = 5,92$  (4 H), Bandenkomplexe bei  $\tau = 6,6$  bis  $7,6$  (2 H) und bei  $\tau = 7,5$  bis  $8,8$  (14 H). Die Strukturen der Anlageungsprodukte (3) und (4) wurden durch Abbaureaktionen bewiesen. Bei Einwirkung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Benzol bei Raumtemperatur (24 Std.)<sup>[3]</sup> setzen sich beide Verbindungen zu den entsprechenden  $\beta$ -Chloraminen (5) und (6) um.



(5) bildet farblose Kristalle, Fp = 163–164 °C (aus Alkohol), Ausbeute 85 % (Lit.<sup>[4]</sup>: Fp = 162–163 °C).

Die beim Abbau von (4a) entstehende Verbindung (6a) ist das Hydrochlorid des *dl-trans*-2-Chlorcyclohexylamins. Farblose Blätter, Fp = 213 °C (aus Benzol/Alkohol, 5:1), Ausbeute 50 %, IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{C–Cl} = 738 \text{ cm}^{-1}$ , identisch mit einem nach<sup>[5]</sup> synthetisierten Präparat.

Die beim Abbau von (4b) entstehende Verbindung (6b) formulieren wir als Gemisch aus (6a) und dem Hydrochlorid des *dl-cis*-2-Chlorcyclohexylamins. Farblose Kristalle, Fp = 183–189 °C (rohes Produkt), Ausbeute 59 %, IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{C–Cl} = 690$  und  $738 \text{ cm}^{-1}$ . Lit.: Fp (*cis*-Isomer) = 185 bis 186 °C<sup>[6]</sup>, IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{C–Cl} = 692 \text{ cm}^{-1}$  (*cis*),  $743 \text{ cm}^{-1}$  (*trans*)<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 10. Januar 1968 [Z 708]

[\*] Doz. Dr. A. Zwierzak und Dipl.-Ing. A. Koziara  
Institut für Organische Synthese der  
Technischen Universität (Politechnika)  
Łódź 40 (Polen)

[1] T. A. Foglia u. D. Swern, J. org. Chemistry 31, 3625 (1966).

[2] st = stark, m = mittel, s = schwach.

[3] Z. Skrowaczewska u. P. Mastalerz, Roczniki Chem. 29, 415 (1955).

[4] F. Wolfheim, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1446 (1914).

[5] O. E. Paris u. P. E. Fanta, J. Amer. chem. Soc. 74, 3007 (1952).

[6] G. E. McCasland, R. K. Clark jr. u. H. E. Carter, J. Amer. chem. Soc. 71, 637 (1949).

[7] Z. Yoshida u. K. Nakagawa, Tetrahedron Letters 1965, 3753.