

Die Methanolösung enthält Phenyl-arsenoxyd (Schmp. 140–143°) und Anilin (Sdp.₂₀ 85°).

Einwirkung von Thionyl-anilin auf p-Tolyl-arsin: Bei sonst gleicher Arbeitsweise werden 5.9 g p-Tolyl-arsin in 15 ccm absol. Methanol mit 5 g Thionyl-anilin (1.02 Moll.) in 7.5 ccm absol. Methanol in der Siedehitze umgesetzt. Nach dem Abdekantieren der Methanolösung und Auskochen mit weiteren 20 ccm Methanol wird der honigartige Rückstand in siedendem Cyclohexan aufgenommen und durch fraktionierte Kristallisation aus diesem Lösungsmittel eine Aufteilung in 4.2 g p-Tolyl-arsensulfid (Schmp. 159–160°) und 1.6 g p-Tolyl-arsenoxyd (Schmp. 182–185°) erreicht. Die Methanolösung enthält noch geringe Mengen dieser Stoffe, hauptsächlich aber Anilin (Sdp.₂₀ 85°).

Nach A. Michaelis⁷⁾ soll das p-Tolyl-arsensulfid den Schmp. 146° besitzen.

Bei Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast fanden wir die der Formel (C₇H₇SAs)₃ entsprechenden Werte 580, 583, 588 (berechnet 594).

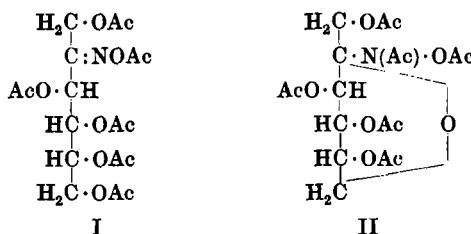
218. Hellmut Bredereck, Adolf Wagner, Dieter Hummel und Hermann Kreiselmeier: Über acetylierte Fructose-oxime (Untersuchungen über Fructose-acetate, VI. Mitteil.¹⁾)

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 17. März 1956)

Mit Hilfe von Infrarot-Spektren wurde für das Hexaacetyl-fructoseoxim B das Vorliegen einer Ringstruktur bewiesen. Für das kristallisierte Glucoseoxim wurde die Ringstruktur, für das kristallisierte Fructoseoxim die Ketoximstruktur bestätigt.

In einer früheren Mitteilung²⁾ haben wir die Darstellung zweier Hexaacetyl-fructoseoxime (A und B) beschrieben. Dabei konnte für die Verbindung A (Schmp. 101°) durch zwei voneinander unabhängige Synthesen die Ketoximstruktur I bewiesen werden. Bei der Verbindung B (Schmp. 157°) mußte es sich entweder um das *syn*- bzw. *anti*-Isomere von I oder um das Oxim-hexaacetat mit Ringstruktur (II) handeln.



Wir haben jetzt mit Hilfe zahlreicher Modellsubstanzen die Struktur des Hexaacetyl-fructoseoxims B durch Infrarot-Spektren aufgeklärt. Eine Ketoximform besitzt zum Unterschied gegenüber einer Ringform vom Typ II

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 320, 302 [1902].

¹⁾ V. Mitteil.: H. Bredereck u. W. Protzer, Chem. Ber. 87, 1873 [1954].

²⁾ H. Bredereck, G. Höschele u. T. Heinkel, Chem. Ber. 87, 531 [1954].

eine C=N-Bindung. Des weiteren unterscheiden sich die beiden Strukturen in der Art der Bindungen der Acetylgruppen. Die Ketoform enthält die C-O-Ac- und die =N-O-Ac-, die Ringsform die C-O-Ac-, N-O-Ac- und N-Ac-Gruppierung. Da die Carbonylvalenzschwingung sehr stark von den benachbarten Bindungen abhängig ist, konnten wir für die Ketoform im Bereich von 1660 bis 1820 cm⁻¹ zwei Banden, für die Ringform aber drei Banden erwarten.

Zum Vergleich haben wir gleichzeitig die Infrarot-Spektren einer Reihe verwandter Verbindungen (Oxime bzw. Oxim-acetate) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tafel 1 wiedergegeben. Hinsichtlich der Intensität der Banden sei festgestellt: Die C=N-Bande ist schwach, die Bande bei 1750 cm⁻¹ sehr stark. Die Banden bei 1700 cm⁻¹ und die zwischen 1765 und 1805 cm⁻¹ sind etwas schwächer.

Tafel 1. IR-Banden von Oximen bzw. Oxim-acetaten (cm⁻¹)

Substanz	C=N	N-Ac	C=O in	
			C-O-Ac	N-O-Ac
Hexaacetyl-fructoseoxim B	—	1700	1749	1805
β-Hexaacetyl-glucoseoxim	—	1715	1749	1801
Hexaacetyl-fructoseoxim A	1642	—	1754	1780
Hexaacetyl-aldehydo-glucoseoxim ...	1645	—	1754	—
Pentaacetyl-fructoseoxim	1648	—	1749	—
Pentaacetyl-glucoseoxim	1648	—	1754	—
Fructosoxim (fest, KBr)	1650	—	—	—
Glucoseoxim (fest, KBr)	—	—	—	—
Methyläthyl-ketonoxim	1665	—	—	—
Methyläthyl-ketonoxim-acetat	1638	—	—	1765
Cyclohexanonoxyd	1665	—	—	—
Butyroinoxyd	1678, 1648 (aufgespalten)	—	—	—
Butyroinoxyd-diacetat	1636	—	1745	1775
Acetonoxim	1675	—	—	—

Das Spektrum von Hexaacetyl-fructoseoxim B zeigt eine sehr starke Bande bei 1749 cm⁻¹, die der Carbonylschwingung der C-O-COCH₃-Gruppe zuzuordnen ist. Die beiden anderen starken Banden bei 1805 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ ordnen wir der Carbonylschwingung der N-O-COCH₃- und der N-COCH₃-Gruppe zu. Im Bereich der C=N-Valenzschwingung von 1610 cm⁻¹ bis 1690 cm⁻¹ ist keine Bande vorhanden. Auf Grund des Fehlens der C=N-Bindung besitzt das Hexaacetyl-fructoseoxim B mithin die Struktur II. Über die Ringgröße (Furanose- oder Pyranose-Struktur) können wir noch nichts aussagen.

Die Tafel zeigt deutlich, daß das Hexaacetyl-fructoseoxim B und das β-Hexaacetyl-glucoseoxim, für das die Ringstruktur schon früher bewiesen wurde, die gleiche Struktur besitzen. Beide unterscheiden sich deutlich von den Aldehyd- oder Ketoxim-acetaten.

Die Spektren von Fructoseoxim und Glucoseoxim bestätigen auch für die kristallisierten Verbindungen die Strukturen, die für sie aus Umsetzungen in

Lösung abgeleitet wurden: Fructoseoxim besitzt Ketoximstruktur³⁾, Glucoseoxim Ringstruktur⁴⁾.

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer (Modell 21) der Firma Robert Bosch, GmbH., Stuttgart, aufgenommen, der wir für das Entgegenkommen herzlichst danken.

Beschreibung der Versuche

Methyläthyl-ketonoxim-acetat: Zu der auf 0° abgekühlten Mischung von 135 g Methyläthyl-ketonoxim und 150 g absolutem Pyridin werden unter Schütteln 240 ccm Acetanhydrid zugegeben. Man lässt im verschlossenen Kolben noch 1 Stde. bei 0° und 3 Tage bei Raumtemp. stehen. Danach wird in 300 ccm Eiswasser eingerührt und mit verd. eisgekühlter Schwefelsäure bis p_H 3 angesäuert. Nach der Zersetzung des Acetanhydrids wird dreimal mit 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Sirup kann nur unter Öl-pumpenvakuum unzersetzt destilliert werden. Ausb. 52 g (26% d.Th.), Sdp._{0,1} 31–32°, n_D^{22} 1.4387.

$C_6H_{11}O_2N$ (129.2) Ber. C 55.79 H 8.59 N 10.85 CH₃CO 33.33
Gef. C 56.10 H 8.47 N 11.02 CH₃CO 32.89

Butyroinoxim-diacetat wurde analog der obigen Vorschrift aus 43 g Butyroinoxim, 60 ccm absolutem Pyridin und 200 ccm Acetanhydrid dargestellt. Ausb. 43 g (66% d.Th.), Sdp.₁₂ 152–154°.

$C_{12}H_{21}O_4N$ (243.3) Ber. C 59.24 H 8.70 N 5.76 CH₃CO 35.38
Gef. C 59.14 H 8.52 N 5.85 CH₃CO 35.16

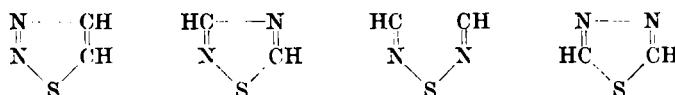
219. Joachim Goerdeler, Josef Ohm und Otto Tegtmeyer: Darstellung und Eigenschaften des 1.2.4- und des 1.3.4-Thiodiazols¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 19. März 1956)

Aus 5-Amino-1.2.4-thiodiazol und 2-Amino-1.3.4-thiodiazol sowie ihren C-Methyl-Derivaten wurden über die entsprechenden Brom-(Chlor)-thiodiazole die bisher unbekannten Grundkörper der beiden Thiodiazolreihen und ihre Methyl-Homologen dargestellt²⁾.

Von den 4 möglichen Thiodiazolen:



ist bisher nur das 1.2.3-Thiodiazol in der Literatur zu finden; L. Wolff³⁾ gewann es über mehrere Zwischenstufen aus dem 4-Carbäthoxy-5-methyl-1.2.3-thiodiazol (Diazo-thioacetessigester) als eine nicht unangenehm riechende

³⁾ H. Bredereck, I. Hennig u. H. Zinner, Chem. Ber. 86, 476 [1953].

⁴⁾ M. L. Wolfrom u. A. Thompson, J. Amer. chem. Soc. 53, 622 [1931].

¹⁾ VI. Mitteil. über 1.2.4-Thiodiazole. V. Mitteil.: J. Goerdeler u. A. Fincke, Chem. Ber. 89, 1033 [1956].

²⁾ Vorläufige Mitteil.: Angew. Chem. 65, 561 [1953]; 67, 302 [1955].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 388, 1 [1904].