

sie sich blutrot färbte und auf Raumtemperatur erwärmte. Durch Zusatz von Äther fiel *L*-*a*-Amino-*β*-chlor-propionsäure-äthylester-hydrochlorid aus. Schmp. 141° (aus Tetrahydrofuran). Ausb. 9 g (80% d. Th.).

$C_5H_{11}ClNO_2$  (188.1) Ber. C 31.95 H 5.87 Cl 37.73 N 7.45  
Gef. C 32.14 H 6.10 Cl 37.68 N 7.17

*L*-*a*-Amino-*β*-chlor-propionsäure-methylester-hydrochlorid wurde analog aus 20 g (0.06 Mol) *L*-Cystin-dimethylester-hydrochlorid in 300 ccm Chloroform bei -5° durch 60 Min. langes Einleiten von Chlor dargestellt. Die Suspension blieb 36 Stdn. feuchtigkeitsgeschützt stehen und erwärmte sich dabei auf Raumtemperatur. Das vom Chloroform abfiltrierte Reaktionsprodukt wurde aus Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol durch Zusatz von Äther umkristallisiert. Schmp. 156° (Lit.<sup>4)</sup>: Schmp. 156°. Ausb. 18 g (89% d. Th.).

*L*-*a*-Amino-*β*-chlor-propionsäure: Entsprechend den Angaben von E. FISCHER<sup>4)</sup> wurde das *L*-*a*-Amino-*β*-chlor-propionsäure-methylester-hydrochlorid mit 20-proz. Salzsäure verseift und durch Zugabe der berechneten Menge Ammoniak die freie Aminosäure hergestellt, die sich ab 160° bräunt und bei höherer Temperatur zersetzt.  $[\alpha]_D^{20}$ : -17.7° (c = 7.36, in Wasser) (Lit.<sup>4)</sup>: -15.46°).

Hydrolyse: Die Lösung von 7 g *L*-*a*-Amino-*β*-chlor-propionsäure-hydrochlorid in 100 ccm Wasser wurde mit 10 g Bariumhydroxyd 1 Stde. gekocht. Anschließend wurde filtriert und die Bariumionen mit Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äthanol gefällt. Obwohl man keinen festen Stoff erhielt, ergab die Papierchromatographie des Öls und des vergleichsweise mitlaufenden Serins den gleichen *R*<sub>F</sub>-Wert.

HORST BAGANZ und GÜNTER DRANSCH

Reaktionen mit *L*-Cystinderivaten, II<sup>1)</sup>

## Oxydierend-chlorierende Spaltung und Darstellung von Sultam-onen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. November 1959)

Durch oxydierend-chlorierende Spaltung von acylierten Cystinestern wurden die entsprechenden Sulfochloride erhalten und daraus durch Reaktion mit Ammoniak und Hydrazin die entsprechenden Sulfonamide bzw. Hydrazide dargestellt. 2-Carbäthoxy-2-benzoylamino-äthansulfonamid und 2-Carbäthoxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfonamid wurden mittels 1 n NaOH zu Propan-sultam-onen cyclisiert.

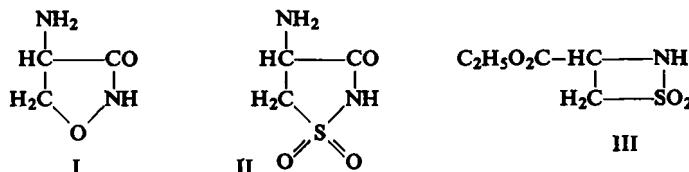
Im Jahre 1955 berichteten verschiedene amerikanische Arbeitskreise<sup>2)</sup> über Isolierung, Konstitutionsaufklärung und Synthese des Cycloserins. In diesem Antibioticum, das gegen eine große Anzahl von Mikroorganismen wirksam ist, liegt das *D*-4-Amino-

1) I. Mitteil.: H. BAGANZ und G. DRANSCH, Chem. Ber. 93, 782 [1960], vorstehend.

2) R. P. BUHS, J. PUTTER, R. ORMOND, I. E. LYONS und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 77, 2344 [1955]; CH. H. STAMMER, A. W. WILSON, F. W. HOLLY und K. FOLKERS, ebenda 77, 2346 [1955].

isoxazolidon-(3) (I) vor. Besonderes Interesse erweckte die neue Verbindung durch ihre klinische Wirksamkeit gegen Tuberkulose.

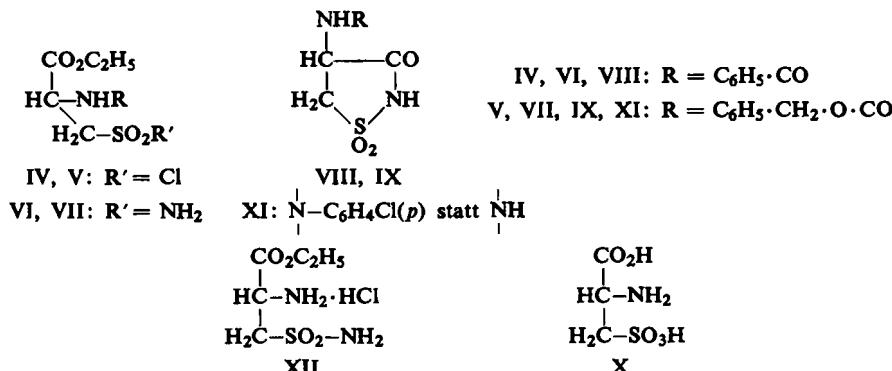
Das Ziel vorliegender Arbeit war die Synthese des ähnlich gebauten 4-Amino-propansultam-(3) (II). Da in dieser Verbindung der Sauerstoff des Antibioticums Cycloserin durch die  $\text{SO}_2$ -Gruppe ersetzt ist, sollte geprüft werden, ob die Verbindung ebenfalls pharmakologisch wirksam ist. Ersatz des Isoxazolidonsauerstoffs durch die  $\text{SO}_2$ -Gruppe führt zu Verbindungen, die wir in Analogie zu den Sultamen als Sultamone bezeichnen und über die bisher noch nicht berichtet worden ist.



Als Ausgangssubstanz diente Cystin, das nach der Überführung in das Diäthylester-hydrochlorid<sup>3)</sup> unter Zusatz von Äthanol chlorierend gespalten wurde. In früheren Versuchen<sup>4)</sup> hatte sich gezeigt, daß unter diesen Bedingungen der Schwefel zur Sulfogruppe oxydiert wird und Sulfochloride entstehen. Die Umsetzung des so erhaltenen 2-Carbäthoxy-2-amino-äthansulfochlorid-hydrochlorids mit Ammoniak ergab nicht das 2-Carbäthoxy-2-amino-äthansulfonamid, sondern 3-Carbäthoxy-äthansultam (III). Die Entstehung eines 4-Ringes wurde zunächst angezweifelt, jedoch stimmt das Molekulargewicht mit III überein.

Die Sultambildung zwang zum Schutz der Aminogruppe des Cystin-diäthylesters durch den Benzoyl- bzw. Carbobenzoxyrest. Die durch oxydative Chlorierung dieser Verbindungen erhaltenen Sulfochloride IV und V wurden mit Ammoniak in die Sulfonamide VI und VII und mit Hydrazin in die Hydrazide übergeführt.

Die Darstellung entsprechender  $\alpha$ -Aminosulfonamidsäuren aus Cystinhantoin hat C. W. MOSHER<sup>5)</sup> 1958 vergeblich versucht. Durch Cyclisierung von 2-Carbäthoxy-



3) FRIEDMANN, Beitr. chem. Physiol. Pathol. 3, 16 [1903].

4) H. BAGANZ und H. KESSLER, Chem. Ber. 88, 1995 [1955].

5) C. W. MOSHER und Mitarbb., J. org. Chemistry 23, 1257 [1958].

2-benzoylamino-äthansulfonamid (VI) mit 1 *n* NaOH wurde 4-Benzoylamino-propan-sultam-on-(3) (VIII) erhalten. Die Ringstruktur konnte durch Analyse und IR-Spektrum bewiesen werden. Sowohl die freie Verbindung als auch deren Natriumsalz zeigen eine CO-Absorption im Bereich von 1730/cm. Bei einer Carboxylgruppe müßte durch Entstehung des Carboxylatanions im Salz eine Verschiebung dieser Absorption auf etwa 1600/cm eintreten.

Versuche, die Benzoylgruppe mit Salzsäure abzuspalten, schlugen fehl. Die hydrolytische Abspaltung des Benzoylrestes hatte eine gleichzeitige Ringöffnung und Hydrolyse zur Cysteinsäure (X) zur Folge.

Die Cyclisierung des 2-Carbäthoxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfonamids (VII) wurde ebenfalls, jedoch unter wesentlich milderer Reaktionsbedingungen, mit 1 *n* NaOH durchgeführt. Ein zunächst öliges Reaktionsprodukt kristallisierte langsam. Durch fraktionierte Kristallisation konnten 4-Carbobenzoxyamino-propansultam-on-(3) (IX) und eine zwischen 125 und 135° schmelzende Verbindung erhalten werden. Diese zweite Fraktion verhielt sich wie 2-Carboxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfonamid, das durch saure Hydrolyse aus VII hergestellt werden konnte.

Es wurde nun versucht, IX auf einem anderen Wege zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde *N,N'*-Dicarbobenzoxy-cystin-diamid nach der Methode von R. A. BOISSONNAS<sup>6)</sup> dargestellt. Die oxydierend-chlorierende Spaltung führte aber nur zu Zersetzungssprodukten. Daraufhin wurde *N,N'*-Dicarbobenzoxy-cystin-dianilid in guter Ausbeute nach der Methode von I. G. SHEEHAN und G. P. HESS<sup>7)</sup> mittels Dicyclohexylcarbodiimids dargestellt. Bei der anschließenden oxydativen Chlorierung wurde ebenfalls kein Sulfochlorid erhalten. Stattdessen wurde 2-[*p*-Chlor-phenyl]-4-carbobenzoxyamino-propansultam-on-(3) (XI) isoliert. Offenbar hatte sich das intermediär gebildete Sulfochlorid sofort mit dem unsubstituierten Wasserstoff des Anilidstickstoffes umgesetzt unter gleichzeitiger Chlorsubstitution in *p*-Stellung des Anilids. Die gleiche Verbindung wurde aus *N,N'*-Dicarbobenzoxy-cystin-bis-*p*-chloranilid durch oxydierende Chlorierung erhalten. Das IR-Spektrum macht eine Sultam-on-Struktur wahrscheinlich. Auffallend ist jedoch, daß bei der Elementaranalyse immer 1% Wasserstoff zuviel gefunden wird. Diese Diskrepanz konnte bisher nicht geklärt werden, so daß die vorliegenden Untersuchungen nicht als endgültiger Konstitutionsbeweis angesehen werden können.

Die Abspaltbarkeit des Carbobenzoxyrestes wurde zunächst am 2-Carbäthoxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfonamid (VII) studiert. Bei Verwendung von Bromwasserstoff in Eisessig trat neben der Abspaltung des Carbobenzoxyrestes Acetylierung ein. Schließlich gelang es, durch Decarbobenzoxylierung in siedendem Alkohol mittels Chlorwasserstoffs zu dem sehr hygroskopischen 2-Carbäthoxy-2-amino-äthansulfonamid-hydrochlorid (XII) zu gelangen. XII wurde durch Benzoylierung zu VI charakterisiert.

Eine Übertragung dieser Abspaltungsbedingungen auf 4-Carbobenzoxyamino-propansultam-on-(3) (IX) führte zur gleichzeitigen Aufspaltung des Ringes und Bildung von XII. Diese Verbindung konnte mit 1 *n* NaOH zum 4-Amino-propansultam-on-(3) (II) cyclisiert und als Silbersalz bzw. durch Benzoylierung zu VIII identifiziert werden. Damit war erwiesen, daß die Cyclisierung auch ohne Aminoschutzgruppe möglich ist.

Der Fa. Dr. KADE PHARMAZEUTISCHE FABRIK, Berlin, und dem FONDS DER CHEMIE möchten wir für die Förderung der Arbeit unseren besten Dank sagen.

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 34, 874 [1951].

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 1067 [1955].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**3-Carbäthoxy-äthansulfatam (III):** In die Suspension von 18.4 g (0.05 Mol) *Cystin-diäthylester-hydrochlorid* in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff<sup>\*)</sup> und 100 ccm Äthanol wurde unter Eiskühlung 40 Min. ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Während der Chloreinleitung kristallisierte das *2-Carbäthoxy-2-amino-äthansulfochlorid-hydrochlorid* vom Schmp. 130° aus. Es wurde abfiltriert und sofort in 150 ccm Chloroform suspendiert. Unter Eiskühlung und Rühren ließ man 150 ccm mit *Ammoniak* gesättigtes Chloroform zu der Suspension zutropfen. Die Lösung blieb 48 Stdn. stehen. Anschließend wurde vom Ammoniumchlorid abzentrifugiert. Nach dem Einengen der Chloroformlösung schied sich *III* ab, das nach der Umkristallisation aus Benzol bei 71° schmolz. Ausb. 12.5 g (70% d. Th., bezogen auf *Cystin-diäthylester-hydrochlorid*).

$C_5H_9NO_4S$  (179.2) Ber. C 33.52 H 5.04 N 7.82 S 17.90  
Gef. C 33.17 H 5.14 N 7.98 S 18.33

Mol.-Gew. 162.5 (Campher), 162.6 (Exalton)

**2-Carbäthoxy-2-benzoylamino-äthansulfochlorid (IV):** In die Suspension von 25 g (0.05 Mol) *N,N'-Dibenzoyl-cystin-diäthylester*<sup>8)</sup> in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 12 ccm Äthanol wurde bei 0° 1 Stde. ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Die Ausgangsverbindung löste sich während des Einleitens auf. Innerhalb von 2 Stdn. kristallisierte das Sulfochlorid aus, das abfiltriert und mit trockenem Äther gewaschen wurde.

Es löste sich in Chloroform, Essigester, Aceton, Dioxan und ließ sich aus Benzol umkristallisieren. Nur gut gereinigtes *IV* ist unter Feuchtigkeitsausschluß einige Monate haltbar, dagegen zersetzte sich das Rohprodukt auch im Vakuumexsikkator über  $P_2O_5$  bereits nach einem Tag. Schmp. 124°. Ausb. 28 g (88% d. Th.).

$C_{12}H_{14}ClNO_5S$  (319.8) Ber. Cl 11.09 Gef. Cl 11.21

**2-Carbäthoxy-2-benzoylamino-äthansulfonamid (VI):** Die auf 0° gekühlte Lösung von 8 g (0.025 Mol) *IV* in 100 ccm Chloroform wurde unter Rühren tropfenweise zu 150 ccm Chloroform von 0° gegeben, das mit *Ammoniak* gesättigt war. Man rührte weitere 30 Min. und zentrifugierte das Ammoniumchlorid ab. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand aus Benzol, dem man in der Siedehitze Petroläther zusetzte, umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 134–135°. Ausb. 7 g (93% d. Th.).

$C_{12}H_{16}N_2O_5S$  (300.3) Ber. C 47.98 H 5.37 N 9.33 S 10.68  
Gef. C 47.54 H 5.49 N 9.54 S 10.72

**2-Carbäthoxy-2-benzoylamino-äthansulfonsäure-diäthylamid:** Analog *VI* aus 10.1 g (0.033 Mol) *IV* in 150 ccm Chloroform und 6 g (0.08 Mol) *Diäthylamin* in 50 ccm Chloroform. Das nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbliebene Öl erstarrte durch mehrmaliges Anrühren mit Äther. Schmp. 104–105° (aus Alkohol/Wasser). Ausb. 9 g (82% d. Th.).

$C_{16}H_{24}N_2O_5S$  (256.4) Ber. C 53.91 H 6.79 N 7.86 S 8.99  
Gef. C 54.09 H 6.59 N 7.99 S 9.03

**2-Carbäthoxy-2-benzoylamino-äthansulfonsäure-hydrazid:** Die auf 0° gekühlte Lösung von 10.1 g (0.033 Mol) *IV* in 200 ccm Chloroform gab man tropfenweise unter Rühren zu der eiskühlten Lösung von 50 ccm Chloroform und 4 g (0.1 Mol) 80-proz. *Hydrazinhydrat*. Nach dem Abdunsten des Chloroforms wurde das Reaktionsprodukt auf Ton gebracht und durch

<sup>\*)</sup> Das zu den Versuchen verwendete Chloroform wie auch der Tetrachlorkohlenstoff waren stets mit  $P_2O_5$  entwässert worden.

<sup>8)</sup> I. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 95, 363 [1917].

Umkristallisieren aus Benzol vom benzolunlöslichen Hydrazin-hydrochlorid getrennt. Schmp. 122°. Ausb. 8.4 g (81% d. Th.).

$C_{12}H_{17}N_3O_5S$  (315.4) Ber. C 45.70 H 5.44 N 13.33 S 10.17  
Gef. C 45.88 H 5.32 N 12.98 S 9.65

*N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin-diäthylester:* 85 g (0.17 Mol) *N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin*<sup>9)</sup> wurden in 150 ccm Äthanol und 150 ccm Benzol gelöst. Nachdem im Wasserabscheider 50 ccm Benzol vorgelegt waren, wurde unter Zusatz von 2 g *p*-Toluolsulfinsäure 5 Stdn. unter Wasserabscheidung gekocht. Nach dem Abdestillieren von 230 ccm Lösungsmittel kristallisierte der Diäthylester in der Kälte aus. Schmp. 85–86° (aus Äthanol/Wasser). Ausb. 85 g (89% d. Th.).

$C_{26}H_{16}N_2O_8S_2$  (564.7) Ber. C 55.30 H 5.71 N 4.96 S 11.35  
Gef. C 55.26 H 5.44 N 5.31 S 10.96

*2-Carbäthoxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfochlorid (V):* In die Lösung von 11 g (0.02 Mol) des Diäthylesters in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 20 ccm Äthanol wurde 20 Min. ein kräftiger trockener Chlorstrom bei 0° eingeleitet. Nach 2 stdg. Aufbewahren dieser Lösung unter Feuchtigkeitsschutz hatte sich das gebildete V als voluminöser Kristallbrei abgesetzt. Es wurde abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Schmp. 102° (aus Benzol). Ausb. 12.7 g (91% d. Th.).

$C_{13}H_{16}ClNO_6S$  (349.8) Ber. C 44.64 H 4.61 Cl 10.14 N 4.00 S 9.17  
Gef. C 44.85 H 4.65 Cl 9.99 N 3.83 S 9.48

*2-Carbäthoxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfonamid (VII):* Die Lösung von 10 g (0.029 Mol) V in 100 ccm Chloroform ließ man unter Eiskühlung und Rühren in 100 ccm mit Ammoniak gesättigtes Chloroform eintropfen. Anschließend wurde das Chloroform abgedunstet und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. VII schmilzt bei 79–80°. Ausb. 8 g (90% d. Th.).

$C_{13}H_{18}N_2O_6S$  (330.5) Ber. C 47.29 H 5.49 N 8.49 S 9.70  
Gef. C 47.41 H 5.38 N 8.60 S 9.07

*2-Carboxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfonamid:* Die Suspension von 5 g (0.015 Mol) VII in 20 ccm 18-proz. Salzsäure wurde 15 Min. auf 80° erhitzt. Das Sulfonamid löste sich bis auf einen kleinen Rest, der ölig verteilt im Lösungsmittel schwamm, auf. Im Eisschrank kristallisierte 2-Carboxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfonamid aus. Schmp. 135° (aus Äthanol/Petroläther). Ausb. 2.5 g (55% d. Th.).

$C_{11}H_{14}N_2O_6S$  (302.3) Ber. C 43.70 H 4.67 N 9.26 S 10.61  
Gef. C 44.10 H 4.94 N 9.46 S 10.63

*2-Carbäthoxy-2-carbobenzoxyamino-äthansulfinsäure-hydrazid:* 7 ccm (0.17 Mol) 80-proz. *Hydrazinhydrat* in 100 ccm eisgekühltem Chloroform versetzte man tropfenweise unter Rühren mit 12 g (0.033 Mol) V, gelöst in 100 ccm Chloroform. Anschließend wurde noch 1 Stde. gerührt und dann das ausgefallene *Hydrazid* abfiltriert. Schmp. 117° (aus Benzol). Ausb. 9.5 g (84% d. Th.).

$C_{13}H_{19}N_3O_6S$  (345.4) Ber. C 45.21 H 5.55 N 12.16 S 9.31  
Gef. C 45.47 H 5.52 N 12.42 S 9.42

*4-Benzoylamino-propansultam-on-(3) (VIII):* Die Suspension von 6 g (0.02 Mol) VI in 50 ccm 1 n NaOH wurde auf 80° erhitzt; dabei löste sich die Verbindung auf. Die Lösung wurde 1 Stde. bei 80 bis 90° belassen, dann abgekühlt, mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt

<sup>9)</sup> H. BERGMANN und L. ZERVAS, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1192 [1932].

und 10 Stdn. in den Eisschrank gestellt. Schon nach kurzer Zeit kristallisierte *VIII* aus. Es wurde aus Äthanol, dem man in der Siedehitze Petroläther bis zur Trübung zusetzte, umkristallisiert. Schmp. 220° (Zers.). Ausb. 3.6 g (71% d. Th.).

$C_{10}H_{10}N_2O_4S$  (254.3) Ber. C 47.23 H 3.98 N 11.02 S 12.59  
Gef. C 47.31 H 3.97 N 10.69 S 12.37

**Hydrolyse mit Salzsäure:** Beim Erwärmen der Suspension von 2.5 g (0.01 Mol) *VIII* in 20 ccm 30-proz. Salzsäure trat Lösung ein; diese wurde 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die über Nacht im Eisschrank abgeschiedene Benzoesäure wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingeengt. Aus dem Rückstand konnte nach dem Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol nur *Cysteinsäure* (X) vom Zers.-P. 245° (Lit.<sup>2,3</sup>: 260°) erhalten werden. Ausb. 1 g (75% d. Th.).

$C_3H_7NO_5S$  (169.2) Ber. C 21.29 H 4.18 N 8.28 S 18.95  
Gef. C 21.72 H 4.59 N 8.04 S 18.58

**4-Carbobenzoxyamino-propansultam-on-(3) (IX):** 50 ccm auf 80° erwärmte 1 n NaOH wurden mit 4 g (0.013 Mol) *VII* in kleinen Portionen versetzt. Die Lösung wurde 15 Min. bei 80° belassen und nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure gerade angesäuert. Es fiel ein Öl aus, welches über Nacht erstarrte. Das Kristallisat zeigte ein Schmelzintervall von 120–130°. Es wurde zweimal aus 60 ccm Wasser und dann aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 168–170°. Ausb. 1.5 g (41% d. Th.).

$C_{11}H_{12}N_2O_5S$  (284.3) Ber. C 46.47 H 4.25 N 9.86 S 11.28  
Gef. C 46.21 H 4.45 N 9.95 S 11.25

Aus den eingeengten Mutterlaugen wurde eine Verbindung erhalten, die zwischen 125 und 135° schmolz und sich wie 2-Carbäthoxy-2-carbobenzoxy-äthansulfonamid verhielt.

***N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin-diamid:*** Zu einer Suspension von 10 g (0.02 Mol) *N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin* in einem 250-ccm-Dreihalskolben in 100 ccm wasserfreiem Chloroform wurden 4 g (0.04 Mol) Triäthylamin gegeben. Es bildete sich das chloroformlösliche Triäthylammoniumsalz.

Die Lösung wurde auf 0° abgekühlt und innerhalb von 10 Min. tropfenweise mit 4.4 g (0.04 Mol) Chlorameisensäure-äthylester versetzt. Nach weiteren 10 Min. wurde bei 0° langsam trockenes Ammoniak so lange eingeleitet, bis die Lösung nach Ammoniak roch. Es fiel eine Gallerte aus, die auf Ton getrocknet wurde. Aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, wurde *N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin-diamid* vom Schmp. 179° (Lit.<sup>10</sup>: 178–180°) erhalten. Ausb. 5.3 g (62% d. Th.).

***N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin-dianilid:*** Die Lösung von 10 g (0.02 Mol) *N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin* in 100 ccm gereinigtem Tetrahydrofuran wurde mit 4 g (0.04 Mol) Anilin und unter Rühren tropfenweise mit der Lösung von 8 g (0.04 Mol) Dicyclohexylcarbodiimid in 100 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Nach 4 stdg. Rühren wurde vom Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand blieb eine gelbliche Substanz, die aus Benzol umgefällt und dann aus ganz wenig Pyridin umkristallisiert wurde. Das Dianilid bildet Nadeln vom Schmp. 227° (Lit.<sup>11</sup>: 227°). Ausb. 7.5 g (57% d. Th.).

**Umsetzung mit Chlor und Äthanol:** In die eisgekühlte Suspension von 3.3 g (0.005 Mol) *N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin-dianilid* in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 10 ccm Äthanol wurde ein Überschuß an Chlor eingeleitet, wobei Lösung eintrat. Nach etwa 1 Stde. kristallisierte das vermutliche *2-[p-Chlor-phenyl]-4-carbobenzoxyamino-propansultam-on-(3)* (XI) aus.

<sup>10</sup> J. M. SWAN, Proc. Intern. Wool Textile Research Conf. Australia 1955, C 25–34; C. A. 52, 257 [1958].

<sup>11</sup> H. TANIYAMA und Mitarbb., J. pharm. Soc. Japan 76, 1304 [1956]; C. A. 51, 4275 [1957].

Nach Vertreiben des überschüssigen Chlors und eines Teils des Lösungsmittels durch einen Luftstrom wurde die Substanz abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 160°. Ausb. 3.2 g (82 % d. Th.).

Das vermutliche Sultam-on XI wurde nach dem gleichen Verfahren in 73-proz. Ausbeute aus *N,N'-Dicarbobenzoxy-cystin-bis-p-chloranilid* erhalten. Schmp. 160°.

$C_{17}H_{15}ClN_2O_5S$  (394.8) Ber. C 51.71 H 3.83 Cl 8.98 N 7.10 S 8.12  
Gef. C 51.71 H 4.80 Cl 8.77 N 7.12 S 7.93

Der analytisch bewiesene Mehrgehalt von 4 Wasserstoffatomen lässt sich nicht erklären.

#### *Decarbobenzoxylierung*

##### 1) des *2-Carbäthoxy-2-carbobenzoxy-äthansulfonamids* (VII)

a) mit Äthanol und Chlorwasserstoff: In eine siedende Lösung von 3.3 g (10 mMol) VII in 50 ccm absol. Äthanol wurde 3 Stdn. *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Nach der Entfernung des Äthanols i. Vak. blieb *2-Carbäthoxy-2-amino-äthansulfonamid-hydrochlorid* (XII) als hygroskop. Öl, das über  $P_2O_5$  erstarrte. Die Umkristallisation gelang nicht.

*Benzoylierung*: Die Lösung von 3 g XII in 50 ccm Wasser und 5 ccm Pyridin wurde binnen 20 Min. unter Röhren mit einem Magnetrührer mit 2 g *Benzoylchlorid* versetzt. Das ölig ausfallende, aber bald erstarrende Reaktionsprodukt wurde aus Benzol, dem in der Siedehitze Petroläther hinzugefügt wurde, umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit *2-Carbäthoxy-2-benzoylamino-äthansulfonamid* (VI) 134°.

b) mit Eisessig und Bromwasserstoff: 8 g (0.025 Mol) VII wurden mit 50 ccm *Eisessig/Bromwasserstoff* (35-proz.) übergossen. Die Lösung wurde 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Hierbei entwich Kohlendioxyd. Danach wurden 25 ccm Eisessig von der Lösung abdestilliert und dann 5 ccm Äther hinzugegeben. Nach eintägigem Aufbewahren im Eisschrank hatten sich Kristalle abgeschieden, die auf Ton abgepreßt wurden. (Wegen der trünenreizenden Wirkung des Benzylbromids mußte unter dem Abzug gearbeitet werden.) Das *Hydrobromid des acylierten 2-Carbäthoxy-2-amino-äthansulfonamids* wurde mit wenig Aceton von braunen Schmieren befreit und dreimal aus ganz wenig Eisessig umkristallisiert. Schmp. 158°.

$C_7H_{14}N_2O_5S \cdot HBr$  (319.2) Ber. C 26.34 H 4.74 Br 25.04 N 8.78 S 10.04  
Gef. C 26.65 H 4.47 Br 24.29 N 8.78 S 9.92

2) des *4-Carbobenzoxyamino-propansultam-ons-(3)* (IX) mit Äthanol und Chlorwasserstoff: In die siedende Lösung von 2.8 g (0.01 Mol) IX in 50 ccm absol. Äthanol wurde 2 Stdn. *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Anschließend wurde der Alkohol i. Vak. auf dem Wasserbad abdestilliert. Der an der Luft zerfließliche Rückstand wurde durch Benzoylierung zu VI als XII identifiziert (siehe unter 1) a)).

*Hydrobromid des 4-Amino-propansultam-ons-(3)* (II): Ca. 10 g (0.035 Mol) XII wurden in 70 ccm 1 n NaOH 20 Min. auf 80° erhitzt. Nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, wurde mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert und danach auf ein ganz kleines Volumen eingeengt. Aus der verbleibenden Lösung wurden durch Zusatz von Äthanol ein Öl und die anorganischen Salze ausgefällt. Die Salze wurden so gut wie möglich durch Aufschwemmen mit Äthanol von dem ölichen 4-Amino-propansultam-on-(3)-hydrobromid getrennt. Dieses war hygroskopisch und löste sich ausschließlich in Wasser. Über  $P_2O_5$  erhärtete es. Die Ausb. an Rohprodukt betrug 4.2 g (55 % d. Th.). Die Umkristallisation ist jedoch nicht gelungen.

*Benzoylierung*: 3 g II-Hydrobromid, gelöst in 20 ccm verd. NaOH, wurden unter Röhren tropfenweise mit 1 g *Benzoylchlorid* versetzt. Anschließend wurde mit Salzsäure gerade angesäuert und die dabei ausgefallene Benzoesäure ausgeäthert. Das nach 24 stdg. Aufbewahren bei 0° erhaltene *4-Benzoylamino-propansultam-on-(3)* (VIII) wurde aus Alkohol/Petrol-

äther umkristallisiert. Schmp. 220°. Der Misch-Schmp. mit auf anderem Wege gewonnenem VIII war ohne Depression.

*Silbersalz von II:* Ca. 10 g XII wurden in 80 ccm 1 n NaOH 20 Min. auf 80° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Salpetersäure gerade angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt. Das Filtrat vom Halogensilber-Niederschlag wurde mit Ammoniak gerade neutralisiert. Bei Erreichung des Neutralpunktes fiel das Silbersalz von II aus. Es wurde durch Auflösen in verd. Salpeteräure und anschließende Neutralisation mit Ammoniak umgefällt. Zers.-P. 170–174°.

$\text{AgC}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (257.0) Ber. Ag 41.97 Gef. Ag 41.30, 40.76

HERMANN STETTER und ARTUR REISCHL

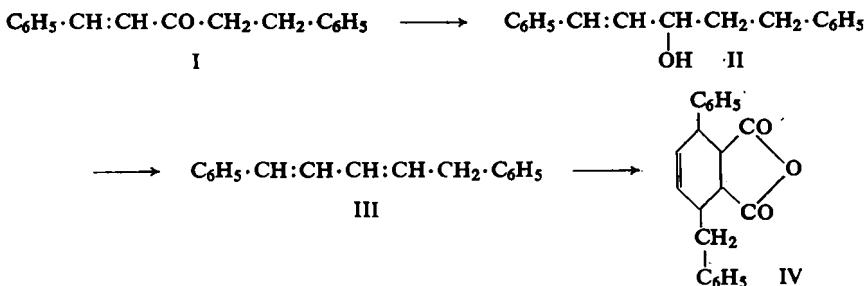
**Zur Kenntnis der Dehydratisierung von  
1.5-Diphenyl-penten-(1)-ol-(3)**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. November 1959)

1.5-Diphenyl-penten-(1)-ol-(3), durch Lithiumalanat-Reduktion von 1.5-Diphenyl-penten-(1)-on-(3) erhalten, wurde mittels Kaliumhydrogensulfats in 1.5-Diphenyl-pentadien-(1.3) übergeführt. Die Dehydratisierung mit Polyphosphorsäure ergab neben Tetrahydro-1.2-benzofluoren einen kristallinen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich 1.1'-Spirobiindan. Die Struktur des 2.3;6.7-Dibenzo-bicyclo[3.3.1]nonadiens-(2.6) konnte durch Synthese dieses Kohlenwasserstoffs ausgeschlossen werden.

Ausgehend von 1.5-Diphenyl-penten-(1)-on-(3) (I), dessen Herstellung verbessert wurde, ergab die Lithiumalanat-Reduktion 1.5-Diphenyl-penten-(1)-ol-(3) (II). Aus II wurde durch Wasserabspaltung mittels Kaliumhydrogensulfats 1.5-Diphenyl-pentadien-(1.3) (III) erhalten, das mit Maleinsäure-anhydrid das Addukt IV ergab.



Überraschend war das Ergebnis der Einwirkung von Polyphosphorsäure auf II. Neben flüssigen Anteilen wurde ein kristalliner Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$  vom Schmp.