

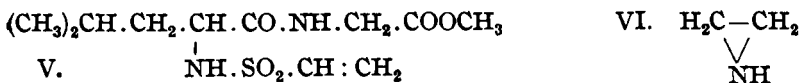
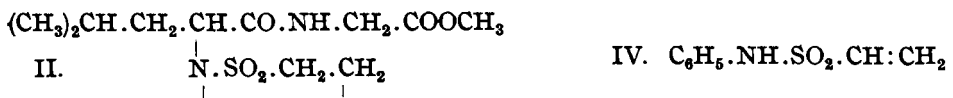
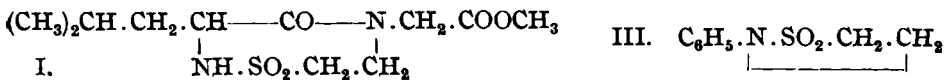
## 292. Eugen Riesz: Über die Einwirkung von 1,2-Brom-äthan-sulfochlorid auf Amine (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Laborat. für Chem. Technologie d. Universität, Wien]

(Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Bei der Einwirkung von 1,2-Brom-äthan-sulfochlorid auf *d,l*-Leucyl-glycin-methylester erhielten E. Abderhalden u. E. Riesz<sup>1)</sup> unter Abscheidung von *d,l*-Leucyl-glycin-methylester-Hydrochlorid und -Hydrobromid eine brom-freie Verbindung, für welche sie die Formeln I und II in Betracht ziehen.

Zur Entscheidung zwischen diesen Formeln wurde nun in vorliegender Arbeit 1,2-Brom-äthan-sulfochlorid auf Anilin einwirken gelassen, da in diesem Falle für den Bromwasserstoff-Austritt bzw. einen evtl. Ringschluß nur die Aminogruppe allein und keine CO-NH-Bindung mehr zur Verfügung steht. Der tatsächlich auch im vorliegenden Falle erfolgende Bromwasserstoff-Austritt deutet nun zunächst anscheinend auf die Formel III eines Äthylensulfimidobenzols bzw. im Falle des *d,l*-Leucyl-glycin-methylesters auf die Formel II hin. Andererseits ist es jedoch literaturbekannt, daß in einzelnen Fällen bei der Einwirkung von Äthylensulfimidobenzol auf Basen nur ein Bromatom mit einem am Stickstoff haftenden Wasserstoff reagiert, während das zweite Bromatom unter Bildung einer Doppelbindung als Bromwasserstoff austritt unter Bildung des bromwasserstoffsäuren Salzes der Base<sup>2)</sup> ( $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ ). In ähnlicher Weise könnte nun auch 1,2-Brom-äthan-sulfochlorid auf Anilin eingewirkt haben unter Bildung eines Vinyl-sulfanilides der Formel IV, wofür die Alkali-Löslichkeit und die Fähigkeit, alkalische Permanganat-Lösung zu entfärben, spricht. Letztere Eigenschaft zeigte jedoch auch ein zu Vergleichszwecken herangezogenes Phenol-disulfanilid (ohne ungesättigte Seitenkette). Für das Einwirkungsprodukt von 1,2-Brom-äthan-sulfochlorid auf *d,l*-Leucyl-glycin-methylester kommt aber jedenfalls neben Formel II auch noch V in Betracht.



Für die von S. Gabriel bzw. S. Gabriel u. R. Stelzner<sup>3)</sup> als Vinylamin angesehene Verbindung haben übrigens wiederum C. C. Howard u. W. Marckwald<sup>4)</sup> bzw. W. Marckwald<sup>5)</sup> die Struktur eines ringförmigen Dimethylen-

<sup>1)</sup> Fermentforschung 12, 189 [1930]. (Es war die Herstellung von Tauryl-*d,l*-leucyl-glycin geplant, dessen Verhalten gegen ereptisches Enzym von Interesse wäre.)

<sup>2)</sup> S. Gabriel, B. 21, 1049, 2664 [1888]; S. Gabriel u. R. Stelzner, B. 28, 2929 [1895].

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> B. 32, 2036 [1899].

<sup>5)</sup> B. 33, 764 [1900].

imins (VI) nachgewiesen, in welchem die ungesättigten Eigenschaften durch die Ringspannung bedingt sein sollen. Bei den Einwirkungsprodukten von 1.2-Brom-äthan-sulfochlorid auf Amine kann jedoch aus vorliegendem Material noch nicht zwischen den Ring- und den Vinyl-Formeln endgültig entschieden werden.

#### Beschreibung der Versuche <sup>6)</sup>.

1 Äquivalent 1.2-Brom-äthan-sulfochlorid<sup>7)</sup> wurde in ätherischer Lösung mit 2 Äquivalenten Anilin versetzt, nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Anilin-Chlor- und -Bromhydrats der Äther abgedunstet und der Rückstand mit Wasser bzw. verd. Salzsäure behandelt. Das hierbei verbleibende ölige Rohprodukt wurde in Äther aufgenommen und die mit Glaubersalz getrocknete ätherische Lösung nach dem Versetzen mit Petroläther bis zur Abscheidung eines mit Krystallen durchsetzten Öles eingedampft, welches nach dem Umkrystallisieren aus Benzin schließlich farblose Krystalle vom konst. Schmp. 53° lieferte. Die mit Ausnahme von Benzin und Petroläther in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und auch in Alkalilauge leicht lösliche Verbindung entfärbte verd. alkalische Permanganat-Lösung und ergab Analysenwerte, welche auf die Formel  $C_8H_9O_2NS$  eines Äthylen-sulfimidobenzols bzw. eines Vinyl-sulfanilids (III bzw. IV) stimmten.

4.576 mg Sbst.: 8.760 mg  $CO_2$ , 1.990 mg  $H_2O$ . — 4.826 mg Sbst.: 0.334 ccm N (13°, 735 mm).

$C_8H_9O_2NS$ . Ber. C 52.42, H 4.95, N 7.65. Gef. C 52.21, H 4.87, N 7.99.

### 293. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Über die Indolenine aus *asymm.* Dibenzyl- und Tribenzyl-aceton (Über Indolenine, IV.).

(Eingegangen am 13. Juni 1931.)

Das *asymm.* Dibenzyl-aceton war aus  $\alpha, \alpha$ -Dibenzyl-acetessigester mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure<sup>1)</sup> glatt erhalten worden, während die übliche alkalische Keton-Spaltung in diesem Falle versagt. Wie wir nachträglich festgestellt haben, ist offenbar das neue Keton bereits auf einem anderen Wege dargestellt: aus Dibenzyl-essigsäureamid mit Methyl-magnesiumjodid von Mills und Akers<sup>2)</sup>, denen schon die Bereitung des Dibenzyl-acetessigesters Schwierigkeiten gemacht hatte. Allerdings ist der Ester nur bei sorgfältiger Vermeidung der Alkoholyse<sup>1)</sup> in einer Ausbeute von 58% d. Th. gewinnbar. Nach dem angegebenen Sdp.<sub>16</sub> 120–122° wären die Keton-Produkte zwar verschieden, denn wir bestimmten vielfach Sdp.<sub>10</sub> 186°, aber sicher liegt hier ein Versehen vor. Denn bei unserer Synthese des Tribenzyl-acetons kondensierten wir das Di-derivat zunächst mit Benzaldehyd, und der Schmelzpunkt von 64–65° stimmt genügend mit dem von Mills und Akers angegebenen: 66–67° für den ebenso bereiteten Körper überein.

<sup>6)</sup> Mitbearbeitet von Josef Riesz. <sup>7)</sup> Herstellung, vergl. E. Abderhalden u. E. Riesz, Fermentforschung 12, 198 [1930].

<sup>1)</sup> H. Leuchs u. A. Heller, B. 62, 872 [1929].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1925, 2475.