

Wasser fiel ein Sirup aus, der nach Dekantieren auf dem siedenden Wasserbad mit Wasser gut durchgerieben wurde. Nach dem Erkalten wurde das amorphe Produkt (etwa 20 g) abgesaugt.

Aus Dioxan wurde eine Probe in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 259–261° erhalten; $[\alpha]_D^{20}$: $-51 \pm 2^\circ$ ($c = 1.01$ in Pyridin).

$C_{31}H_{25}O_8N_5$ (595.5) Ber. C 62.52 H 4.23 Gef. C 62.00 H 4.30

1-Acetyl-2.3.5-tribenzoyl-*D*-ribose: 10 g Tribenzoyl-guanosin wurden mit 500 ccm 3*n* H₂SO₄, 250 ccm Dioxan und 250 ccm Dipropyläther unter starkem Rühren im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach einigen Stdn. war die Verbindung vollständig in Lösung gegangen. Nach 8 Stdn. wurde erkalten gelassen, danach die Dipropylätherschicht abgetrennt, 2 mal mit 2*n* Na₂CO₃ und 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Dipropyläthers wurde der sirupöse Rückstand zur Entwässerung mit Xylol versetzt, das wieder abdestilliert wurde. Der Sirup wurde noch 1 Stde. bei 100°/16 Torr getrocknet, in 100 ccm Pyridin gelöst und mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe von Wasser fiel ein Öl aus, das rasch erstarrte. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen lagen 4.3 g (~ 50% d.Th., ber. auf ursprünglich eingesetztes Guanosin) rohe 1-Acetyl-2.3.5-tribenzoyl-*D*-ribose vor. Nach Umkristallisation aus wenig Alkohol Schmp. 126–127°; $[\alpha]_D^{20}$: $+23.3 \pm 2^\circ$ ($c = 1.05$ in Pyridin).

29. Hermann Stetter: Über einen Fall von sterischer Hinderung bei der Alkylierung von Sulfonamiden aromatischer Diamine

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 11. August 1952)

Bei Alkylierungen von *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin wurde gefunden, daß für die Einführung von 2 Alkylresten eine sterische Hinderung auftritt, wenn die Raumerfüllung der Alkylreste eine bestimmte Größe überschreitet. Die Reste Methyl, Äthyl und Allyl lassen sich 2 mal in das Molekül einführen, während räumlich größere Reste nur noch einmal einzutreten vermögen. Ähnliche Verhältnisse wurden bei der Alkylierung von *N,N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(2.3) gefunden. Die Alkylierung von *N,N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(1.8) ergibt infolge der größeren räumlichen Nachbarschaft der beiden N-Atome ausschließlich Monoalkylierungsprodukte.

Bei Sulfonamiden vom Typ des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins ist zu erwarten, daß ein sterischer Einfluß, bedingt durch die beiden nachbarständigen, räumlich sehr großen Sulfonsäurereste, bei bestimmten Alkylierungen auftritt in dem Sinne, daß für die Einführung von 2 Alkylresten eine sterische Hinderung vorhanden ist, wenn deren Raumerfüllung eine bestimmte Größe überschreitet.

Um Aufschluß darüber zu erhalten, inwieweit sich eine derartige Voraussage auf Grund der Modellbetrachtung auch experimentell bestätigt, wurde die Dinatrium-Verbindung des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins (Tosyl = *p*-Toluolsulfonyl) mit verschiedenen Alkylhalogeniden umgesetzt.

Mit Methyljodid wurde, wie erwartet, ausschließlich *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-dimethyl-*o*-phenylendiamin(I) in 83-proz. Ausbeute erhalten. Unter vergleichbaren Bedingungen wurde mit Äthyljodid und Allylbromid ebenfalls *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-diäthyl (bzw. -diallyl)-*o*-phenylendiamin(II bzw. III) erhalten.

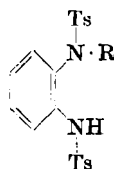
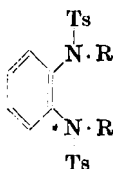
Bei diesen räumlich größeren Resten betrug die Ausbeute im Falle der Diäthyl-Verbindung nur 8.7% und im Falle der Diallyl-Verbindung 9.6% d. Theorie.

In der Hauptsache wurden in beiden Fällen die Monoalkyl-Verbindungen *N,N'*-Ditosyl-*N*-monoäthyl (bzw. allyl)-*o*-phenylendiamin (V bzw. VI) erhalten. *N,N'*-Ditosyl-*N*-monomethyl-*o*-phenylendiamin (IV) wurde bei der Umsetzung der Mononatrium-Verbindung des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins mit Methyljodid glatt erhalten.

Es zeigt sich also ein sterischer Effekt in dem Sinne, daß der räumlich kleine Methylrest ohne weiteres 2mal in das Molekül des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins eintreten kann, während der Äthylrest und der Allylrest bereits zu große Raumerfüllung besitzen und deshalb nur noch in geringem Maße zu einer Dialkylierung befähigt sind.

Daß es sich hier wirklich um eine sterische Hinderung handelt, zeigte die Kondensation der Dinatrium-Verbindung des *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamins mit *n*-Propyl-jodid, *n*-Butyl-jodid und Bromessigester. Bei diesen Alkylierungen wurden ausschließlich die Monoalkylierungsprodukte (*N,N'*-Ditosyl-*N*-monopropyl (bzw. butyl)-*o*-phenylendiamin (VII bzw. VIII) und *N,N'*-Ditosyl-[*o*-amino-phenyl]-glycinäthylester (IX)) erhalten. Es konnte in keinem Falle die Bildung eines Dialkylierungsproduktes beobachtet werden.

Durch Verseifung des Esters IX mit verd. Schwefelsäure wurde *N,N'*-Ditosyl-[*o*-amino-phenyl]-glycin (X) erhalten.



- I: R = CH₃
 II: R = C₂H₅
 III: R = CH₂·CH:CH₂

- IV: R = CH₃
 V: R = C₂H₅
 VI: R = CH₂·CH:CH₂
 VII: R = C₃H₇

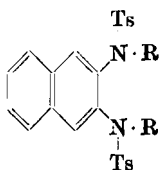
- VIII: R = C₄H₉
 IX: R = CH₂·CO₂C₂H₅
 X: R = CH₂·CO₂H

Ähnlich wie *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin verhält sich auch *N,N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(2.3) (XI) bei der Alkylierung mit Methyljodid, Allylbromid, *n*-Propyl-jodid und *n*-Butyl-bromid. Mit Methyljodid und Allylbromid konnten die Dialkylierungsprodukte *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-dimethyl (bzw. diallyl)-naphthylendiamin-(2.3) (XII bzw. XIII) (Ausb. 72 bzw. 13% d. Th.) neben *N,N'*-Ditosyl-*N*-monomethyl (bzw. allyl)-naphthylendiamin-(2.3) (XIV bzw. XV) erhalten werden.

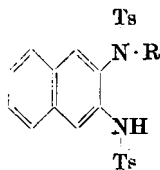
Die Alkylierung mit *n*-Propyl- und *n*-Butyl-bromid ergab dagegen ausschließlich die Monoalkyl-Verbindungen *N,N'*-Ditosyl-*N*-monopropyl (bzw. butyl)-naphthylendiamin-(2.3) (XVI bzw. XVII). Diese Ergebnisse stimmen also weitgehend überein mit den beim *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin erhaltenen.

Eine größere sterische Hinderung war beim *N,N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(1.8) (XVIII) zu erwarten, da hier die beiden N-Atome stärker

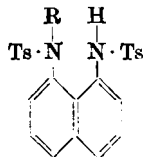
benachbart sind. Diese Erwartung wurde dadurch bestätigt, daß bei dieser Verbindung mit Methyljodid ausschließlich *N,N'*-Ditosyl-*N*-monomethyl-naphthylendiamin-(1.8) (XIX) erhalten werden konnte. Damit erfährt aber die



- XI: R = H
 XII: R = CH₃
 XIII: R = CH₂·CH:CH₂



- XIV: R = CH₃
 XV: R = CH₂·CH:CH₂
 XVI: R = C₃H₇
 XVII: R = C₄H₉



- XVIII: R = H
 XIX: R = CH₃

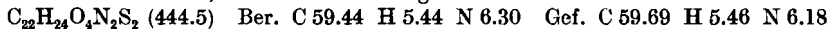
Annahme, daß bei der Alkylierung solcher Sulfonylamide eine sterische Hinderung vorliegt, eine weitere Bestätigung.

Beschreibung der Versuche

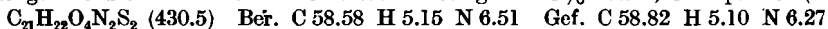
Darstellung von *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin: Diese Verbindung wurde bereits von F. Reverdin u. P. Crepieux¹⁾ aus *p*-Toluolsulfochlorid und *o*-Phenylendiamin in siedendem Alkohol gewonnen. Bessere Ausbeuten wurden nach der folgenden Vorschrift erhalten:

Zu einer Lösung von 21.6 g (0.2 Mol) *o*-Phenylendiamin in 50 ccm absol. Pyridin wird unter häufigem Umschütteln allmählich eine Lösung von 76 g (0.4 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 100 ccm absol. Pyridin gegeben. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll dabei ohne äußere Kühlung 60° nicht überschreiten. Nach dem Stehenlassen über Nacht trägt man die teilweise fest gewordene Masse unter Rühren in etwa 700 ccm 15-proz. Salzsäure ein und setzt das Rühren so lange fort, bis das sich zuerst ölig abscheidende Reaktionsprodukt fest geworden ist. Nach 3stdg. Stehenlassen wird die feste Masse abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 77.4 g = 93,0% d.Th.; Schmp. 203° (korr.).

N,N'-Ditosyl-*N,N'*-dimethyl-*o*-phenylendiamin (I): In einer siedenden Lösung von 1.15 g (0.05 Grammatom) Natrium in 70 ccm Methanol werden 10.4 g (0.025 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin gelöst. Nach Zugabe von 10.7 g (0.075 Mol) Methyljodid wird das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit ist die alkal. Reaktion verschwunden. Man destilliert die Hälfte des Methanols ab und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser. Der Niederschlag wird darauf mit 200 ccm 3-proz. Natronlauge ausgekocht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus *n*-Butanol zeigt die Verbindung I den Schmp. 175° (korr.); Ausb. 9.3 g = 83.0% d. Theorie. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Eisessig, wenig löslich in Äthanol und Butanol, schwer löslich in Ligroin.



N,N'-Ditosyl-*N*-monomethyl-*o*-phenylendiamin (IV): In einer siedenden Lösung von 1.15 g (0.05 Grammatom) Natrium in 130 ccm Methanol werden 20.8 g (0.05 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin gelöst. Nach Zugabe von 10.7 g (0.075 Mol) Methyljodid wird das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion erhitzt. Nach dem Stehenlassen im Eisschrank wird der Kristallbrei abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Einengen noch eine weitere Fraktion. Ausb. 19.5 g = 90.5% d.Th.; Schmp. 139° (korr.)



¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 314 [1902].

N,N'-Ditosyl-*N*-mono- und *N,N'*-diäthyl-*o*-phenylendiamin (V bzw. II): In einer siedenden Lösung von 1.15 g (0.05 Grammatom) Natrium in 70 ccm Methanol werden 10.4 g (0.025 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin gelöst. Nach Zugabe von 12 g (0.075 Mol) Äthyljodid wird das Reaktionsgemisch 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis die alkal. Reaktion verschwunden ist. Nach Beendigung der Reaktion fällt man das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Wasser aus. Aus Methanol kristallisiert das *N,N'*-Ditosyl-*N*-monoäthyl-*o*-phenylendiamin (V) in 75.3-proz. Ausbeute (8.9 g) vom Schmp. 138° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer in Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.

$C_{22}H_{24}O_4N_2S_2$ (444.5) Ber. C 59.44 H 5.44 N 6.30 Gef. C 59.69 H 5.60 N 6.19

Aus der Mutterlauge der 1. Kristallisation wird durch Wasserzusatz die leicht lösliche Fraktion gefällt und mit siedender verd. Natronlauge behandelt. Der unlösliche Anteil wird heiß abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Ligroin, dem wenig *n*-Butanol zugesetzt wird, erhält man *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-diäthyl-*o*-phenylendiamin (II) vom Schmp. 190° (korr.); Ausb. 1.0 g = 8.7% d. Theorie. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig, schwer in Ligroin.

$C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$ (472.6) Ber. C 60.99 H 5.97 N 5.93 Gef. C 61.01 H 5.80 N 6.00

N,N'-Ditosyl-*N*-mono- und -*N,N'*-diallyl-*o*-phenylendiamin (VI bzw. III): 1.15 g (0.05 Grammatom) Na werden in 80 ccm siedendem *n*-Butanol gelöst. Zu der siedenden Lösung werden 10.4 g (0.025 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin gegeben. Wenn alles gelöst ist, werden 9 g (0.075 Mol) Allylbromid zugefügt und das Ganze 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, bis die alkal. Reaktion verschwunden ist. Nach dem Stehenlassen des Reaktionsgemisches über Nacht im Eisschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit wenig *n*-Butanol und viel Petroläther gewaschen. Nach dem Trocknen wäscht man dann mit Wasser zur Entfernung des Natriumbromides und kristallisiert zweimal aus Eisessig um. Man erhält 8.8 g = 77.1% d. Th. an *N,N'*-Ditosyl-*N*-monoallyl-*o*-phenylendiamin (VI) vom Schmp. 174° (korr.). Löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol, schwer in Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

$C_{22}H_{24}O_4N_2S_2$ (456.6) Ber. C 60.49 H 5.30 Gef. C 60.43 H 5.25

Die Mutterlauge der 1. Kristallisation wird auf ein Drittel eingeeengt. Nach dem Stehenlassen über Nacht haben sich Kristalle abgeschieden. Diese Kristalle werden aus wenig Methanol unter Zusatz weniger Tropfen Pyridin umkristallisiert. Es werden 1.2 g (9.6% d. Th.) *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-diallyl-*o*-phenylendiamin (III) vom Schmp. 140.5° (korr.) erhalten. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig, schwer in Ligroin und Wasser.

$C_{26}H_{28}O_4N_2S_2$ (496.6) Ber. C 62.88 H 5.68 N 5.64 Gef. C 63.14 H 5.73 N 5.83

N,N'-Ditosyl-*N*-monopropyl-*o*-phenylendiamin (VII): 1.15 g (0.05 Grammatom) Natrium werden in 80 ccm siedendem *n*-Butanol gelöst. Zu der siedenden Lösung werden 10.4 g (0.025 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin gegeben und bis zur vollständigen Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 13 g (0.075 Mol) *n*-Propyljodid wird 8 Stdn. unter Rückfluß bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion erhitzt. Nach dem Stehenlassen des Reaktionsgemisches über Nacht im Eisschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen und getrocknet. Die trockene Kristallmasse der Verbindung VII wird auf dem Filter mit viel Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 9.9 g (86.9% d. Th.); Schmp. 151° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer in Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.

$C_{23}H_{26}O_4N_2S_2$ (458.6) Ber. C 60.24 H 5.72 N 6.11 Gef. C 60.40 H 5.84 N 6.09

N,N'-Ditosyl-*N*-monobutyl-*o*-phenylendiamin (VIII): Die Reaktion wird wie bei der Propyl-Verbindung mit 1.15 g (0.05 Grammatom) Natrium, 80 ccm *n*-Butanol, 10.4 g (0.025 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin und 14 g (0.075 Mol) *n*-Butyljodid (oder 10 g (0.075 Mol) *n*-Butylbromid) durchgeführt. Die Kochzeit bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion beträgt 6 Stdn. bei Verwendung des Jodids und 17 Stdn.

bei Verwendung des Bromids. Ausb. an Verbindung VIII 10.5 g (89.0% d.Th.); Schmp. 153° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer in Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

$C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$ (472.6) Ber. C 60.99 H 5.97 N 5.93 Gef. C 60.86 H 5.98 N 6.25

N,N'-Ditosyl-*[o*-amino-phenyl]-glycinäthylester (IX): 1.15 g (0.5 Gramm-atom) Natrium werden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und 10.4 g (0.025 Mol) *N,N'*-Ditosyl-*o*-phenylendiamin zugegeben. Es wird so lange unter Rückfluß erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach Zugabe von 8.5 g (0.53 Mol) Bromessigsäureäthylester wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit ist die alkal. Reaktion verschwunden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht im Eisschrank stehengelassen; die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 7.8 g (62.4% d.Th.) des Esters IX vom Schmp. 159° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, wenig löslich in Eisessig, schwer in Äthanol und *n*-Butanol.

$C_{24}H_{26}O_6N_2S_2$ (502.6) Ber. C 57.35 H 5.22 N 5.58 Gef. C 57.18 H 5.09 N 5.70

N,N'-Ditosyl-*[o*-amino-phenyl]-glycin (X): 6 g des Äthylesters IX werden mit einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und 20 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 10) 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die beim Stehenlassen im Eisschrank auskristallisierende freie Säure wird aus Eisessig umkristallisiert. Aus der schwefelsauren Lösung kann auf Zusatz von Wasser noch eine 2. Kristallisation erhalten werden. Die Kristalle schmelzen teilweise bei 120° unter Abgabe von 1 Mol. Wasser. Die wasserfreie Verbindung erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder kristallin und schmilzt dann scharf bei 196.5° (korr.); Ausb. 5.5 g (91.7% d.Th.). Wenig löslich in Chloroform, Äthanol und Eisessig, schwer in *n*-Butanol, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

$C_{22}H_{22}O_6N_2S_2 \cdot H_2O$ (489.5) Ber. C 53.64 H 4.91 N 5.69 Gef. C 53.87 H 4.77 N 5.74

$C_{22}H_{22}O_6N_2S_2$ (474.5) Ber. C 55.68 H 4.67 N 5.91 Gef. C 55.59 H 4.70 N 5.82²⁾

Darstellung von *N,N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(2.3) (XI): Zu einer Lösung von 15.8 g (0.1 Mol) Naphthylendiamin-(2.3) in 40 ccm absol. Pyridin gibt man allmählich eine Lösung von 38 g (0.2 Mol) *p*-Toluol-sulfochlorid in 100 ccm absol. Pyridin. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll ohne äußere Kühlung 60° nicht überschreiten. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur trägt man das Reaktionsgemisch unter Rühren in etwa 600 ccm 15-proz. Salzsäure ein und setzt das Rühren so lange fort, bis die Masse sich verfestigt hat. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser kristallisiert man aus Eisessig um. Ausb. an XI 43.0 g (92.3% d.Th.); Schmp. 192° (korr.). Löslich in Chloroform, wenig löslich in Äthanol, *n*-Butanol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

$C_{24}H_{22}O_4N_2S_2$ (466.4) Ber. C 61.80 H 4.72 N 6.01 Gef. C 62.08 H 4.80 N 5.90

N,N'-Ditosyl-*N*-monomethyl- und -*N,N'*-dimethyl-naphthylendiamin-(2.3) (XIV bzw. XII): Zu einer siedenden Lösung von 2.3 g (0.1 Mol) Natrium in 300 ccm Methanol werden 23.3 g (0.05 Mol) *N,N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(2.3) (XI) gegeben; man erhitzt bis zur völligen Lösung unter Rückfluß. Darauf gibt man 28.4 g (0.2 Mol) Methyljodid hinzu und erhitzt bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (etwa 2 Stdn.). Nach dem Stehenlassen im Eisschrank über Nacht werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Der Kristallbrei wird mehrfach mit siedender 3-proz. Natronlauge behandelt, bis beim Ansäuern des Extraktes keine Fällung mehr auftritt. Die noch heißen alkal. Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert; der Niederschlag wird aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 3.0 g (12.1% d.Th.) Monomethyl-Verbindung XIV vom Schmp. 167° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, wenig löslich in Äthanol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

$C_{25}H_{24}O_4N_2S_2$ (480.6) Ber. C 62.48 H 5.03 N 5.83 Gef. C 62.33 H 5.07 N 5.99

Der in Natronlauge unlösliche Anteil wird aus Eisessig umkristallisiert und ergibt 17.8 g (72.0% d.Th.) Dimethyl-Verbindung XII vom Schmp. 218° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, wenig löslich in Eisessig, schwer löslich in Äthanol und *n*-Butanol.

$C_{26}H_{26}O_4N_2S_2$ (494.6) Ber. C 63.13 H 5.30 N 5.67 Gef. C 63.07 H 5.25 N 5.60

²⁾ Im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

N.N'-Ditosyl-*N*-monoallyl- und -*N.N'*-diallyl-naphthylendiamin-(2.3) (XV bzw. XIII): Zu einer siedenden Lösung von 2.3 g (0.1 Grammatom) Natrium in 300 ccm Methanol werden 23.3 g (0.05 Mol) *N.N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(2.3) (XI) gegeben und bis zur völligen Lösung unter Rückfluß erhitzt. Darauf gibt man 24.2 g (0.2 Mol) Allylbromid hinzu und erhitzt bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (4 Stdn.). Die nach dem Erkalten auskristallisierten Kristalle werden abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 15.7 g (62% d.Th.) Monoallyl-Verbindung XV vom Schmp. 149° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, wenig löslich in Äthanol, *n*-Butanol und Eisessig.

$C_{27}H_{26}O_4N_2S_2$ (506.6) Ber. C 64.01 H 5.17 N 5.53 Gef. C 64.30 H 5.25 N 5.56

Aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches kristallisierte beim Anreiben und Stehenlassen im Eisschrank eine weitere Fraktion aus. Diese wurde aus Eisessig umkristallisiert und ergab 3.6 g (13.1% d.Th.) Diallyl-Verbindung XIII vom Schmp. 197° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Äthanol.

$C_{30}H_{30}O_4N_2S_2$ (546.7) Ber. C 65.91 H 5.53 N 5.13 Gef. C 66.04 H 5.48 N 5.20

N.N'-Ditosyl-*N*-monopropyl-naphthylendiamin-(2.3) (XVI): In einem Zweihalekolben mit Rührer und Rückflußkühler gibt man zu einer siedenden Lösung von 2.3 g (0.1 Grammatom) Natrium in 100 ccm siedendem *n*-Butanol eine Lösung von 23.3 g (0.05 Mol) *N.N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(2.3) (XI) in 250 ccm heißem *n*-Butanol unter Rühren. Man erhitzt unter Rühren und Rückfluß 20 Min. und gibt dann 26 g (0.15 Mol) *n*-Propyl-jodid hinzu. Das Reaktionsgemisch wird so lange unter Rühren und Rückfluß erhitzt, bis — nach etwa 1 Stde. — die alkal. Reaktion verschwunden ist. Nach dem Stehenlassen des Reaktionsgemisches im Eisschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert; das Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt. Man erhält eine erneute Kristallisation. Nach dem Waschen mit *n*-Butanol und Petroläther werden die Kristalle mit Wasser gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Äthanol + wenig Eisessig erhält man die Verbindung XVI in reinem Zustand. Ausb. 23.0 g (90.5% d.Th.); Schmp. 171° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Äthanol, Benzol, Eisessig und *n*-Butanol.

$C_{27}H_{28}O_4N_2S_2$ (508.6) Ber. C 63.75 H 5.55 N 5.51 Gef. C 63.67 H 5.72 N 5.58

N.N'-Ditosyl-*N*-monobutyl-naphthylendiamin-(2.3) (XVII): Die Darstellung erfolgt wie bei der Propyl-Verbindung beschrieben aus 2.3 g (0.1 Grammatom) Natrium in 100 ccm *n*-Butanol, 23.3 g (0.05 Mol) *N.N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(2.3) (XI) in 250 ccm *n*-Butanol und 20 g (0.15 Mol) *n*-Butyl-bromid durch etwa 6stdg. Kochen. Ausb. an Verbindung XVII 24.7 g (94.6% d.Th.); Schmp. 159° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Äthanol, *n*-Butanol, Benzol und Eisessig.

$C_{28}H_{30}O_4N_2S_2$ (522.7) Ber. C 64.34 H 5.79 N 5.36 Gef. C 64.30 H 5.79 N 5.45

Darstellung von *N.N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(1.8) (XVIII): Diese Verbindung wurde bereits von H. H. Hodgson und J. S. Whitehurst³⁾ durch Kondensation von Naphthylendiamin-(1.8) mit *p*-Toluol-sulfochlorid in Alkohol erhalten. Auch hier ergab die Umsetzung der Komponenten in Pyridin bessere Ausbeuten.

15.8 g (0.1 Mol) Naphthylendiamin-(1.8) werden in 50 ccm absol. Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung gibt man allmählich unter Umschütteln eine Lösung von 38 g (0.2 Mol) *p*-Toluol-sulfochlorid in 100 ccm absol. Pyridin. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll ohne äußere Kühlung 60° nicht übersteigen. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und trägt dann das Reaktionsgemisch unter Rühren in 600 ccm 15-proz. Salzsäure ein. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis die ausgefallene Verbindung erstarrt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 42.9 g (92.1% d.Th.); Schmp. 208° (korr.).

N.N'-Ditosyl-*N*-monomethyl-naphthylendiamin-(1.8) (XIX): Zu einer Lösung von 0.46 g (0.02 Grammatom) Natrium in 200 ccm Methanol gibt man 4.7 g (0.01 Mol) *N.N'*-Ditosyl-naphthylendiamin-(1.8) (XVIII) und erhitzt so lange unter

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1945, 203.

Rückfluß, bis eine klare Lösung entsteht. Zu dieser Lösung gibt man 5.6 g (0.04 Mol) Methyljodid und erhitzt an einem gut wirkenden Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (etwa 3 Stdn.). Nach einiger Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt in krist. Form aus. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht im Eisschrank aufgehoben und die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Aus der Mutterlauge läßt sich nach dem Einengen noch eine weitere Kristallisation erhalten. Man kristallisiert aus Eisessig um. Ausb. an Monomethyl-Verbindung XIX 4.0 g (83.2% d.Th.); Schmp. 216° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Methanol, Äthanol und *n*-Butanol.

Aus der Mutterlauge konnte unverändertes Ausgangsmaterial XVIII zurückerhalten werden.

$C_{25}H_{24}O_4N_2S_2$ (480.6) Ber. C 62.48 H 5.03 N 5.83 Gef. C 62.34 H 5.18 N 5.84

30. Karl Kindler, Herbert Oelschläger und Paul Henrich: Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen, XIII. Mitteil.*): Spezifische Hydrierungen von Halogen-allyl-phenolen zu Halogen-propyl-phenolen

[Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 12. August 1952)

Während bei der Hydrierung von 4-Chlor- bzw. von 4-Brom-2-allyl-phenolen in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, außer der Absättigung des Allylrestes stets eine teilweise Abspaltung des Halogens als Halogenwasserstoff eintritt, wird in Kohlenwasserstoffen nur die Allylgruppe abgesättigt. Ähnlich spezifisch verläuft die Hydrierung auch in alkoholischer Lösung, wenn sie unter Zusatz von minimalen Mengen Nicotinsäureamid, Nicotinsäurediäthylamid oder Thiophen durchgeführt wird. Von den leicht zugänglich gemachten Halogen-propyl-phenolen zeigen einige eine ungewöhnlich starke baktericide Wirkung.

In früheren Veröffentlichungen¹⁾ haben wir gezeigt, daß es bei Verwendung von gebundenem Wasserstoff gelingt, katalytische Hydrierungen solcher Verbindungen, die mehrere hydrierbare Stellen besitzen, so zu lenken, daß nur eine Stelle angegriffen wird. So kommt es beispielsweise, falls Tetralin als Wasserstoffdonator dient, bei α -Furyl-acrylsäure, 4-Chlor-zimtsäure und bei Zimtsäurenitril lediglich zur Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette. Ferner ersetzen die Wasserstoffdonatoren Dihydrophellandren und Tetralin in *O*-Benzoyl-mandelsäurenitrilen, $Ar \cdot CH(O \cdot OC \cdot C_6H_5) \cdot CN$, nur den $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$ -Rest durch Wasserstoff unter Bildung von Arylacetonitrilen.

Außer mit Wasserstoffdonatoren gelingen auswählende Hydrierungen, wie wir gezeigt haben, auch mit elementarem Wasserstoff, wenn die Umsetzungen in geeigneten Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von Hemmstoffen erfolgen. Dieser Weg erweist sich als gangbar bei der Umwandlung von *O*-

*) XII. Mitteil.: K. Kindler, E. Schärfe u. P. Henrich: Über die Abstimmung von Palladium durch minimale Mengen von Säuren und Basen bei Hydrierungen aliphatisch-aromatischer Ketone, Liebigs Ann. Chem. 565, 51 [1949].

¹⁾ K. Kindler u. W. Peschke, Liebigs Ann. Chem. 497, 193 [1932], 501, 191 [1933]; Arch. Pharmaz. 1933, 431; K. Kindler u. E. Gehlhaar, Arch. Pharmaz. 1936, 377.