

2,3-Dibrom-thionaphthen: Zu einer Lösung von 26.8 g (0.2 Mol) Thionaphthen in 150 ccm Chloroform läßt man im Laufe 1 Stde. 64.0 g (0.4 Mol) Brom in 50 ccm Chloroform zutropfen. Nach 12 Stdn. wird die Reaktionslösung mit Natronlauge und Wasser säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl läßt sich aus ungefähr 300 ccm Methanol umkristallisieren. Weiße, mitunter schwach rosa gefärbte Nadelchen vom Schmp. 59°. Ausb. 48 g (85 % d. Th.).

Das zur Metallierung bestimmte 2,3-Dibrom-thionaphthen bewahrt man einige Tage über Calciumchlorid i. Vak.-Exsiccator auf.

Thionaphthen-(2)-methylen-diacetat (Esteracetal des Thionaphthen-aldehyd-(2)): 1.6 g (0.01 Mol) Thionaphthen-aldehyd-(2), 1.0 g (0.01 Mol) Acetanhydrid und 100 mg Zinkchlorid werden vermischt und 24 Stdn. stehengelassen. Es scheiden sich große derbe Kristalle ab, die am besten mit ganz wenig Methanol von dem noch anhaftenden öligen Aldehyd befreit werden. Nachdem man sie gut mit Wasser gewaschen und getrocknet hat, werden sie aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 94°.

$C_{13}H_{12}O_4S$ (264.3) Ber. C 59.07 H 4.57 Gef. C 59.39 H 4.55

7. Walter Ried und Kurt Lotterhos¹⁾: Über heterocyclisch substituierte Aminosäuren, II. Mittel.²⁾: Notiz über δ -heterocyclisch substituierte α -Oxy- und α -Hydroxylamino-valeriansäureester

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1954)

Die durch Kondensation von 2-Propenyl-benzthiazol- bzw. -benzoxazol mit Oxalester erhältlichen δ -heterocyclisch substituierten α -Keto- γ,δ -pentensäureester geben bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel δ -heterocyclisch substituierte α -Oxy-, die Oxime α -Hydroxylamino-valeriansäureester.

In der I. Mittel.²⁾ wurde gezeigt, daß sich heterocyclisch substituierte Brenztraubensäureester-oxime bei der Druckhydrierung mittels Raney-Nickels in β -heterocyclisch substituierte α -Aminosäuren, mittels Raney-Kobalts in α -Iminosäureester umwandeln.

Durch Umsetzung von 2-Propenyl-benzoxazol bzw. -benzthiazol mit Oxalester erhielten wir δ -heterocyclisch substituierte α -Keto- γ,δ -pentensäureester³⁾, deren Oxime durch katalytische Hydrierung in die entsprechenden δ -heterocyclisch substituierten α -Aminosäuren übergeführt werden sollten.

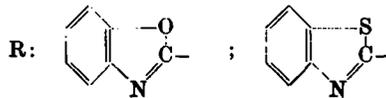
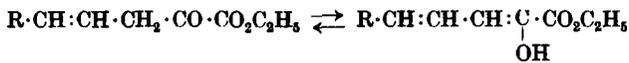
Die Kondensation von 2-Propenyl-chinolin mit Oxalester konnte unter analogen Bedingungen nicht erreicht werden. Auch gelang es nicht, die freien α -Keto-pentensäuren darzustellen. Diese sind sehr unbeständig und zersetzen sich sofort unter Kohlendioxyd-Abspaltung.

Die beiden dargestellten α -Keto- γ,δ -pentensäureester bilden gut kristallisierte Pikrate. Die Carbonylgruppe läßt sich weder als Phenylhydrazon noch als Semicarbazon nachweisen. Auch die Herstellung der Oxime gelingt nicht auf dem sonst üblichen Wege durch Kochen mit Hydroxylamin. Die gestörten Carbonylreaktionen und die ausgeprägte Eisenchlorid-Reaktion sprechen für

¹⁾ K. Lotterhos, Diplomarb. Frankfurt a. M., 1954.

²⁾ I. Mittel.: W. Ried u. H. Schiller, Chem. Ber. 86, 730 [1953].

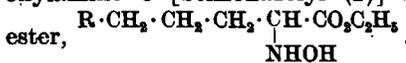
das Vorherrschen der Enolform im Keto-Enol-Gleichgewicht. Dadurch entsteht ein mit dem Heterocyclus in Konjugation befindliches, energetisch besonders begünstigtes System.



Bei der katalytischen Hydrierung der α -Keto-pentensäureester mit Raney-Nickel werden innerhalb von 30 Min. 2 Moll. Wasserstoff aufgenommen, was ebenfalls für das Vorliegen der Enolform spricht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt jeweils ein gelbes Öl, das bald durchkristallisiert. Die hydrierten Verbindungen geben mit Eisenchlorid keine Farbreaktion mehr. Die Analysen sprechen für das Vorliegen der α -Oxy- δ -[benzoxazolyl-(2)]- bzw. δ -[benzthiazolyl-(2)]-valeriansäureester.

Die Oximierung der α -Keto-pentensäureester gelingt durch mehrstdg. Stehenlassen ihrer methanol. Lösung mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumacetat bei Zimmertemperatur. Kocht man das Reaktionsgemisch, so tritt Zersetzung ein. Die Verseifungsversuche mit den Oximino-estern verliefen negativ, da sich die freien Oximino-säuren ebenfalls als sehr unbeständig erwiesen.

Die katalytische Hydrierung der α -Oximino- γ,δ -pentensäureester führt mit Raney-Nickel in Essigesterlösung sowohl unter Normalbedingungen als auch unter Druck nach Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff zu den gleichen Produkten. Wegen der Luftempfindlichkeit der Hydrierungsprodukte muß das Lösungsmittel bei Zimmertemp. i. Vak. abgezogen werden. Aus der eingengten Lösung scheiden sich feine farblose Nadelchen ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester luftbeständig sind. Das Verhalten und die Analyse der Hydrierungsprodukte sprechen für das Vorliegen der α -Hydroxylamino- δ -[benzoxazolyl-(2)]- bzw. - δ -[benzthiazolyl-(2)]-valeriansäureester,



Diese sind in Wasser, Alkohol, verd. Natronlauge, verd. Salzsäure, Benzol, Essigester löslich; in Äther dagegen unlöslich. Kaliumpermanganat- und Brom-Lösung werden entfärbt, mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung wird ein Silberspiegel erzeugt. Beim Kochen mit wäBr. Ninhydrinlösung entsteht eine blaurote Färbung.

Für die gewissenhafte Durchführung der Analysen haben wir Frau H. Spietschka zu danken.

Beschreibung der Versuche

α -Keto- δ -[benzoxazolyl-(2)]- γ,δ -pentensäure-äthylester: Die Verbindung wird nach der Vorschrift von W. Doeller²⁾ hergestellt. Es ist vorteilhaft, das Reaktionsprodukt vor dem Verreiben mit 2 n Essigsäure mit absol. Äther zu waschen. Hierdurch

²⁾ Der α -Keto- δ -[benzoxazolyl-(2)]- γ,δ -pentensäureester wurde bereits von W. Doeller (Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 2148 [1939]) beschrieben.

erhält man ein Produkt, das in vielen Fällen zur Weiterverarbeitung rein genug ist. Zum Umkristallisieren eignet sich Methanol besser als das in der Literatur angegebene Äthanol.

Pikrat: Aus Alkohol gelbe Nadelchen vom Schmp. 140°.

$C_{14}H_{13}O_4N \cdot C_6H_5O_7N_3$ (488.3) Ber. N 11.49 Gef. N 11.55

α -Keto- δ -[benzthiazolyl-(2)]- γ,δ -pentensäure-äthylester: Zu einer Lösung von 7.8 g Kalium in 50 ccm absol. Äther und 26 ccm absol. Alkohol werden unter Eiskühlung 14.6 g Oxalester hinzugefügt und nach 20 Min. 17.5 g (0.01 Mol) 2-Propenyl-benzthiazol. Nach mehrtägigem Aufbewahren des Reaktionsgemisches im Kühlschrank wird das Kaliumsalz abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und mit 120 ccm 2 n Essigsäure gut verrieben. Der α -Keto- δ -[benzthiazolyl-(2)]- γ,δ -pentensäure-äthylester kristallisiert aus Methanol in feinen gelben Nadeln, die bei 152–153° (Zers.) schmelzen. Ausb. 70% d. Theorie.

$C_{14}H_{13}O_3NS$ (275.2) Ber. C 61.04 H 4.72 N 5.09 Gef. C 60.96 H 4.78 N 5.14

Pikrat: Aus Äthanol gelbe Nadelchen vom Schmp. 142°.

$C_{14}H_{13}O_3NS \cdot C_6H_5O_7N_3$ (504.4) Ber. N 11.13 Gef. N 11.17

α -Oxy- δ -[benzoxazolyl-(2)]-valeriansäureester: 2.59 g (0.01 Mol) des ungesättigten Ketoesters werden in 200 ccm Essigester gelöst und nach Zugabe von Raney-Nickel katalytisch hydriert. Innerhalb von 30 Min. werden pro Mol. Ester 2 Moll. Wasserstoff aufgenommen unter gleichzeitiger Entfärbung der gelben Lösung. Das Lösungsmittel wird nach Entfernen des Katalysators bei Raumtemperatur i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben. Aus Petroläther (Sdp. 60–80°) erhält man farblose, garbenförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 50°. Ausb. 80% d. Theorie.

$C_{14}H_{17}O_4N$ (263.3) Ber. C 63.86 H 6.51 N 5.32 Gef. C 63.87 H 6.73 N 5.36

α -Oxy- δ -[benzthiazolyl-(2)]-valeriansäure-äthylester: Die Verbindung wird in der gleichen Weise wie die entspr. Benzoxazolylverbindung durch katalyt. Hydrierung gewonnen. Der nach dem Verdunsten des Essigesters verbleibende Rückstand wird aus niedrig siedendem Petroläther unter Zusatz von Ligroin (Verhältnis 2:1) umkristallisiert. Man erhält farblose, sternförmige Kristalle vom Schmp. 39°. Ausb. 75% d. Theorie.

$C_{14}H_{17}O_3NS$ (279.3) Ber. C 60.13 H 6.13 N 5.01 Gef. C 60.45 H 6.13 N 4.98

α -Oximino- δ -[benzoxazolyl-(2)]- γ,δ -pentensäure-äthylester: 10 g Ketoester werden in 200 ccm warmem Methanol gelöst und mit 5.4 g Hydroxylaminhydrochlorid, 3.8 g wasserfreiem Kaliumacetat sowie einigen Tropfen Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen und dann in kaltes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich das Oxim als milchige Trübung ab, die beim Stehenlassen über Nacht kristallisiert. Das Rohprodukt wird aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst; beim Abdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur kristallisiert die Oximinoverbindung in Tafeln vom Schmp. 73°. Die Ausb. liegt zwischen 50 und 60% d. Theorie.

$C_{14}H_{14}O_4N_2$ (274.3) Ber. C 61.30 H 5.14 N 10.21 Gef. C 61.29 H 5.34 N 10.24

α -Oximino- δ -[benzthiazolyl-(2)]- γ,δ -pentensäure-äthylester: 10 g Ketoester werden, wie bei der Benzoxazolyl-Verbindung beschrieben, mit 5.1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 3.4 g wasserfreiem Kaliumacetat umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Methanol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 71°. Ausb. etwa 50% d. Theorie.

$C_{14}H_{14}O_3N_2S$ (290.3) Ber. C 57.91 H 4.86 N 9.65 Gef. C 57.75 H 5.01 N 9.61

Pikrat: Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 105°.

$C_{14}H_{14}O_3N_2S \cdot C_6H_5O_7N_3$ (519.4) Ber. N 13.48 Gef. N 13.48

α -Hydroxylamino- δ -[benzoxazolyl-(2)]-valeriansäure-äthylester: 5.5 g (0.02 Mol) des Oxims werden in 100 ccm trockenem Essigester gelöst und nach Zugabe von Raney-Nickel katalytisch hydriert. Nach etwa 3 Stdn. kommt die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand; pro Mol. Oxim werden 2 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Die vorher farblose Lösung färbt sich dabei gelb. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird die Hydrierlösung i. Vak. bei Raumtemperatur eingeeengt; dabei scheidet sich das

Hydrierungsprodukt in farblosen feinen Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 122° schmelzen. Ausb. 30% d. Theorie.

$C_{14}H_{18}O_4N_2$ (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.51 H 6.96 N 10.21

α -Hydroxylamino- δ -[benzthiazolyl-(2)]-valeriansäure-äthylester: Die Verbindung wird unter den gleichen Bedingungen wie die voranstehende aus Benzthiazolyl-(2)-pentensäureester-oxim gewonnen. Aus Essigester erhält man feine farblose Nadelchen vom Schmp. 120°.

$C_{11}H_{18}O_3N_2S$ (294.3) Ber. C 57.12 H 6.16 N 9.52 Gef. C 57.45 H 6.52 N 9.75

8. Erich Bäder und Hans Dieter Hermann: Neue Methoden zur Darstellung von Sulfonaminen (IV. Mitteil.: Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren*)

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

(Eingegangen am 24. September 1954)

Durch Umsetzung von Sulfinsäuren mit Formaldehyd und Aminen werden α -Amino-sulfone erhalten. Verwendet man aromatische Amine, so kann auch die *para*-Stellung in Reaktion treten. Bei der Umsetzung von Sulfinsäuren mit höheren Aldehyden und primären aromatischen Aminen erhält man Schiffsche Basen, die durch einen Sulfonrest substituiert sind. Der Reaktionsverlauf wird untersucht.

Zur Darstellung von α -Amino-sulfonen haben wir früher aus Sulfinsäuren und Formaldehyd zunächst die α -Oxymethyl-sulfone gewonnen und diese mit Aminen umgesetzt¹).

Wir fanden nun, daß sich α -Amino-sulfone einfacher und mit besseren Ausbeuten darstellen lassen, wenn man Sulfinsäure, Aldehyd und Amin in Methanol als Lösungsmittel gleichzeitig zusammengibt²). Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe ohne Einfluß. Wie wir bei der Umsetzung von Anhydroformaldehydanilin mit *p*-Toluolsulfinsäure zeigen konnten, kann man auch die frisch bereiteten Aldehyd-Amin-Umsetzungsprodukte als Ausgangsstoffe benutzen. Es ist andererseits auch möglich, vom sulfinsauren Salz der organischen Base¹) auszugehen und dieses mit Formaldehyd umzusetzen. Ist im Falle des Zusammengebens der 3 Komponenten das zu Grunde liegende sulfinsaure Aminsalt wenig löslich, so gibt man das Amin zum Schluß zu.

Häufig lassen sich auch Metallsalze der Sulfinsäuren verwenden, z. B. die Natrium- oder Kaliumsalze, wenn man das Amin als Hydrochlorid oder Sulfat einsetzt und in wäßriger Lösung arbeitet.

Diese Methode liefert insbesondere bei Sulfonaminen, die aus Methanol schlecht kristallisieren, bessere Ausbeuten. Bei diesem Verfahren empfiehlt es sich, zunächst Sulfinat und Formaldehyd zusammenzugeben und dann erst das Salz der Base hinzuzu-

*) III. Mitteil.: H. Bredereck, E. Bäder u. G. Höschele, Chem. Ber. 87, 784 [1954].

¹) H. Bredereck u. E. Bäder, Chem. Ber. 87, 129 [1954], I. Mitteil.

²) Dtsch. Bundes-Pat.-Anmeldg. H 11311 IV c/12q, Verfahren z. Herst. v. Sulfonaminen.