

Oxim von I: Man vermischte 5 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 5 ccm Wasser, 20 ccm 10-proz. Natronlauge und 2 g I und setzte gerade bis zur klaren Lösung Äthanol zu. Nun erhitzte man 15 Min. unter Rückfluß und beließ über Nacht im Eisschrank. Das abgeschiedene ölige Produkt ergab, mehrmals aus verd. Äthanol umkristallisiert, das Oxim in glänzenden Nadeln vom Schmp. 128–129° (Lit.¹⁵): Schmp. 128–129°.

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.3) Ber. N 5.16 Gef. N 5.15

N-Benzyl-[3,4-dimethoxy-benzamid] (IIIb): 1 g Benzylamin erhitzte man mit 1 g Veratrum-säure 3 Stdn. auf 180–190°, zerrieb das Reaktionsprodukt zuerst mit verd. Natronlauge, dann mit verd. Salzsäure und wusch schließlich mit Wasser. Aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, lieferte die rohe Masse farblose Nadeln vom Schmp. 134–136°.

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.3) Ber. N 5.17 Gef. N 5.21

4-Amino-veratrol (3,4-Dimethoxy-anilin): 5.8 g Veratrum-säure-amid, aus Veratroylchlorid und konz. Ammoniak⁸⁾ bereitet, lieferte mit alkalischem Natriumhypochlorit¹¹⁾ in üblicher Weise 3.9 g 4-Amino-veratrol vom Schmp. 87–88°.

Phenyllessigsäure-[3,4-dimethoxy-anilid] (IIIa): Aus 1 g 4-Amino-veratrol und 1 g Phenyl-essigsäure gewann man das Anilid, wie bei III b beschrieben. Farblose Nadeln vom Schmp. 151–152° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.3) Ber. N 5.17 Gef. N 5.27

Im Gemisch mit dem durch Beckmann-Umlagerung des Oxims IIa erhaltenen Produkt schmolz das Anilid ohne Depression.

JEAN D'ANS und HEINRICH GOLD

Herstellung von Salzen von Hydroperoxyd-Derivaten

Aus der Technischen Universität Berlin
Laboratorium em. Prof. Dr.-Ing. J.D'ANS

(Eingegangen am 29. April 1959)

Einfache salzartige Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle reagieren mit organischen Hydroperoxyden und Persäuren in inerten Lösungsmitteln glatt zu Peroxysalzen. Diese können mit Säurehalogeniden zu Peroxyestern bzw. zu Peroxysäureanhydriden direkt in den gleichen Lösungsmitteln umgesetzt werden.

Nachdem es auf verschiedenen Wegen in den Jahren 1910 bis 1915 gelungen war Persäuren herzustellen^{1–6)}, wurde versucht, von ihnen auch Salze zu gewinnen. Ein

1) J. D'ANS und W. FRIEDERICH, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1880 [1910].

2) J. D'ANS und W. FRIEDERICH, Z. anorg. allg. Chem. 73, 325 [1912].

3) J. D'ANS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 17, 849 [1911].

4) J. D'ANS und W. FREY, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1845 [1912].

5) J. D'ANS und W. FREY, Z. anorg. allg. Chem. 84, 145 [1914].

6) J. D'ANS und A. KNEIP, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1136 [1915].

befriedigender Erfolg war diesen Versuchen versagt. Die Bildung einer Anilinverbindung der Caroschen Säure konnte u. a. festgestellt werden; naturgemäß zersetzt sich diese sehr bald²⁾.

Das Verfahren der Einwirkung von Natriummetall auf reines Wasserstoffperoxyd in ätherischer Lösung, das zu Natriumhydroperoxyden in quantitativer Ausbeute führt^{2,3)} — Kaliummetall gab schon Nebenreaktionen und Zersetzungen — ließ sich nicht auf die Persäuren übertragen. Versuche mit Natrium- und Calciumhydrid verliefen damals ebenfalls unbefriedigend, da die Verunreinigungen starke katalytische Zersetzungen hervorriefen.

Die erfolgreiche Anwendung des Natriumhydrids und anderer salzartiger Hydride zur Gewinnung von Salzen und von salzartigen Verbindungen organischer Stoffe*) mit kationischem Wasserstoff gaben die Veranlassung, auf diesem Wege auch die Herstellung von Salzen von Hydroperoxyd-Derivaten erneut zu versuchen. Der erreichte Erfolg ist auf drei Umstände zurückzuführen:

1. Die Reinheit der jetzt käuflich zur Verfügung stehenden salzartigen Hydride,
2. die größere Auswahl zweckmäßiger Lösungsmittel, die keinen Wasserstoff kationischen Charakters enthalten,
3. die sich hieraus ergebende Möglichkeit, mit passend gewählten salzartigen Hydriden und Lösungsmitteln die Lösungen der Hydroperoxyde vorzureinigen.

In der Versuchsbeschreibung (S. 2562) wird zuerst eine Vorschrift zur Gewinnung von hochprozentiger Acetpersäure unter Verwendung von nur 35-proz. Wasserstoffperoxyd gebracht, die schon vor einigen Jahren mit J. MATTNER ausgearbeitet worden ist, weil damals ein Verbot zur Herstellung von höherprozentigem Wasserstoffperoxyd bestand. Das Verfahren hat sich als so einfach und zuverlässig erwiesen, daß uns dessen Bekanntgabe lohnend erscheint.

Salze der Acetpersäure: Die glatte Umsetzung der Acetpersäure mit den salzartigen Hydriden ist darauf zurückzuführen, daß es sich um einen einfachen Ersatz des kationischen Wasserstoffs handelt, wobei die Vereinigung des kationischen und anionischen Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff den energetischen und glatten chemischen Verlauf der Reaktion



bestimmt. Nebenreaktionen, insbesondere Reduktionen, treten bei Anwendung geeigneter Lösungsmittel nicht auf**). Am besten scheinen cyclische Äther geeignet. Auf diese Weise wurden die acetpersauren Salze des Lithiums, Natriums, Calciums und Bariums hergestellt.

Natriumsalz des Tetralinhydroperoxyds: Das Tetralinhydroperoxyd wurde nach der Vorschrift von H. HOCK und W. SUSEMIL⁷⁾ aus Tetralin durch Luftoxydation her-

*) Dissertat. H. GOLD, Techn. Universität Berlin 1959.

***) Hingegen ist anzunehmen, daß bei analogen Umsetzungen mit den Metallen selbst sich primär nach



Wasserstoffatome bilden, was einen höheren Energieaufwand erfordert und die Umsetzung erschwert. Erst in einem folgenden, vom ersten unabhängigen Reaktionsschritt bildet das Atom mit einem zweiten ein Molekül oder mit Metall ein Hydrid, oder aber es geht Nebenreaktionen mit der Perverbindung, wie Reduktionen, Hydrierungen, Spaltungen usw. ein.

⁷⁾ H. HOCK und W. SUSEMIL, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 [1937].

gestellt. Es reagiert naturgemäß mit den salzartigen Hydriden sehr viel träger als die Acetpersäure. Aus diesem Grunde haben wir uns mit der Herstellung der Natriumverbindung begnügt. Sie verläuft bei Raumtemperatur mit befriedigender Geschwindigkeit, das Hydrid wird aber von dem in Äther schwerlöslichen Reaktionsprodukt abgedeckt, so daß es sich empfiehlt, einen etwa 40-proz. Überschuß an Hydrid anzuwenden. Auch bei Anwendung des Dreifachen der theoretischen Menge an Hydrid trat keine Spaltung der Peroxybindung auf, wie dies nach E. MÜLLER und T. TÖPEL⁸⁾ bei der Einwirkung von lithiorganischen Verbindungen im Überschuß auf Tetralinhydroperoxyd der Fall ist.

Säureperoxyde und Peroxyester: Die rohen Salze der Acetpersäure und des Tetralinhydroperoxydes sind ein bequemes Ausgangsmaterial zur Umsetzung mit Säurehalogeniden, denn ein Überschuß an Natriumhydrid wirkt auf Säurehalogenide bei der benötigten Reaktionstemperatur nicht ein. Er stört auch in anderer Weise nicht. Die aus je 0.1 Mol Acetpersäure bzw. Tetralinhydroperoxyd erhaltenen Natriumsalze wurden mit je 0.075 Mol der Säurechloride der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und der Benzoesäure sowie dem Säurebromid der Buttersäure 1 Stde. bei Raumtemperatur geschüttelt. Dabei verschwand der ursprüngliche Bodenkörper allmählich, und es bildete sich eine feinkristalline Suspension des Natriumhalogenids. Nach längerem Stehenlassen dekantierte man oder filtrierte durch eine Glasfritte. Das klare Filtrat enthielt die gebildeten Perverbindungen, während eventuell nicht umgesetzte Persalze beim Niederschlag verblieben. Die jodometrisch ermittelten Gehalte entsprachen einer Ausbeute von 60 bis 80% an Persäureanhydriden bzw. an Peroxyestern, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Säurehalogeniden. Die erhaltenen Perverbindungen wurden nicht isoliert. Sie sind zum Teil bereits bekannt.

Wir glauben, mit diesen kurzen Mitteilungen einen allgemeiner gangbaren Weg gezeigt zu haben, um mit Hilfe der salzartigen Hydride interessante Synthesen auf dem Gebiet der Wasserstoffperoxyd-Derivate durchführen zu können. Gegenüber den bisher bekannten Methoden zur Herstellung von Salzen der Hydroperoxyd-Derivate, wie sie für eine Reihe von Persäuren und Hydroperoxyden durch deren einfache Neutralisation mit starken Basen wie NaOH, KOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2^{9-11}$, oder durch Umsetzung mit Alkoholaten¹²⁾ in manchen Fällen möglich sind, hat das vorliegende Verfahren noch den besonderen Vorzug, daß das Medium wasserfrei und ebenso frei von störenden Fremdstoffen und Nebenprodukten bleibt.

Leider war es uns nicht mehr möglich auf dem analogen Wege zu versuchen, Salze der Caroschen Säure herzustellen, und mit deren Hilfe anzustreben, zu gemischten Säureanhydriden der Peroxymonoschwefelsäure zu gelangen. Auch fehlen Versuche zur Feststellung der eventuellen Möglichkeit einer Umsetzbarkeit von NaOOH mit Säurechloriden.

⁸⁾ E. MÜLLER und T. TÖPEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 273 [1939].

⁹⁾ R. CRIEGEE, Fortschr. chem. Forsch. 1, 508 [1950].

¹⁰⁾ N. A. MILAS und D. M. J. SURGENOR, J. Amer. chem. Soc. 68, 205, 643 [1946].

¹¹⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 1004611 vom 29. 8. 1957.

¹²⁾ S. Z. B. A. RIECHE und T. BERTZ, Angew. Chem. 70, 507 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung hochprozentiger Acetpersäure

Zu einer Mischung von 250 ccm Wasserstoffperoxyd (35-proz.) und 175 ccm Eisessig werden unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 350 ccm Schwefelsäure (d 1.84)¹³⁾ tropfenweise zugegeben. Man läßt die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen und destilliert sie dann auf dem Wasserbad bei 70° Badtemperatur und 20 Torr. Die Vorlage wird mit Eis/Kochsalz gut gekühlt. Die beim Arbeiten mit Wasserstoffperoxyd und seinen Derivaten notwendigen Vorsichtsmaßregeln sind einzuhalten; es muß vermieden werden, daß die Acetpersäure, auch die Dämpfe nicht, mit organischen Stoffen, Fett usw. in Berührung kommen. Größte Sauberkeit ist geboten.

Die Ausbeute beträgt etwa 240 ccm Destillat, das in 100 ccm etwa 78 g Acetpersäure enthält. Die Lösung enthält außerdem neben wenig Wasser Essigsäure und Spuren von Wasserstoffperoxyd. Der Ansatz kann ohne weiteres auch größer gewählt werden. Die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Acetpersäure nebeneinander erfolgt nach der 1915 angegebenen Methode mit Permanganat und jodometrisch (s. l. c.³⁾, S. 146).

Reinigung der Acetpersäurelösungen: Die Reinigung beruht darauf, daß die Verunreinigungen Wasser, Essigsäure und Wasserstoffperoxyd mit salzartigen Metallhydriden, vorzugsweise wurde etwas mehr als die berechnete Menge CaH_2 benutzt, schneller reagieren als die Acetpersäure und die entstehenden Salze im angewandten Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran, schwer löslich sind.

10 ccm Acetpersäurelösung werden zu 100 ccm in Tetrahydrofuran gelöst und mit 1.8 g feingepulvertem Calciumhydrid in kleinen Anteilen unter Wasserkühlung versetzt. Nach Beendigung der Umsetzung wird über Glaswatte und eine Glasfritte G 4 unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit filtriert. Im Filtrat findet man noch etwa 90% der eingesetzten Menge an Acetpersäure.

Lithium-, Natrium-, Calcium- und Bariumsalze der Acetpersäure: Gewogene Mengen der feingepulverten Hydride (etwa 0.1 bis 0.6 g) werden in 50 ccm Tetrahydrofuran suspendiert und mit der berechneten Menge gereinigter Acetpersäurelösung in Anteilen nach Maßgabe des Reaktionsverlaufes versetzt. Die Umsetzung verläuft sehr lebhaft unter Wärmeentwicklung; daher muß ausreichend gekühlt werden, z. B. mit Eis/Salzsäure bei der Herstellung des Natriumsalzes. Die Salze der Acetpersäure sind in Tetrahydrofuran schwerlöslich. Die kräftige Wasserstoffentwicklung verhindert eine Überkrustung der angewandten Hydride. Gelegentliches Schütteln erleichtert den Reaktionsablauf.

Bei Anwendung stöchiometrischer Mengen ist die Umsetzung praktisch quantitativ. In Proben von 1 ccm der klaren überstehenden Lösung sind nach Beendigung der Reaktion nur noch geringe Mengen an Persäure mittels Kaliumjodid-Lösung nachweisbar. Die Menge in 1 ccm Lösung entsprach maximal 0.3 ccm 0.1 *n* Thiosulfat.

Zur Bestimmung der Ausbeute an acetpersauren Salzen wird die gesamte Suspension in 100 ccm 2 *n* H_2SO_4 gegeben, wobei die Acetpersäure im Falle der Alkalisalze sofort frei wird; im Falle der Erdalkalisalze muß längere Zeit gerührt werden. Dann wird jeweils auf 250 ccm mit Wasser aufgefüllt und aus einem Anteil von 50 ccm der Gehalt an Persäure jodometrisch bestimmt. Ausb. 88–95% d. Th., wobei die nicht umgesetzte Acetpersäure-Menge abgezogen ist.

¹³⁾ W. E. PARKER, C. RICCINTI, C. L. OGG und D. SWERN, J. Amer. chem. Soc. 77, 4037 [1955], haben mit Hilfe konz. Schwefelsäure höhere aliphatische Persäuren herstellen können.

Das Natriumhydrid wurde uns in sehr reiner Beschaffenheit und als feines Pulver in freundlichster Weise von der Degussa zur Verfügung gestellt, wofür wir verbindlichst danken. Die anderen käuflichen Hydride mußten gepulvert werden. Dies geschah in einem Mörser, der in einem Polyäthylen-Beutel untergebracht war. Die Beutelöffnung war gegen den Pistill mit Gummiringen dicht abgeschlossen. Als Apparatur für die Durchführung der Umsetzungen diente ein 2fach schliff tubulierter Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und einer Absicherung gegen ein Eindringen von Feuchtigkeit. Bei der Anwendung von Natriumhydrid empfiehlt es sich, die Luft im Apparat durch Stickstoff zu verdrängen.

In der erwähnten Apparatur werden 0.288 g (0.011 Mol) *Natriumhydrid* in 35 ccm absol. Äther suspendiert und erst langsam eine Lösung von 1.32 g (0.008 Mol) *Tetralinhydroperoxyd* in wenig Äther zugefügt. Nach dem Abklingen der ersten lebhaften Reaktion wird der Rest der Lösung auf einmal zugegeben. Die Reaktion ist unter öfterem Schütteln nach 1½ Stdn. beendet, was aus dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung zu erkennen ist; durch Analyse einer Probe der klaren überstehenden Lösung wird dies bestätigt. Das reinweiße, kristalline Salz überschichtet das restliche unverbrauchte Natriumhydrid.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Persalz wird die ganze Suspension in 100 ccm 60-proz. Essigsäure gegeben und sogleich eine Lösung von 3 g Kaliumjodid hinzugefügt. Die Jodabscheidung verläuft langsam. Nach dem Stehenlassen der verschlossenen Lösung über Nacht wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Es werden 93.5% der ursprünglichen Menge an Tetralinhydroperoxyd gefunden.

JOACHIM GOERDELER und JOSEF VITT

Über Sulfenyl-Verbindungen organischer Basen, III¹⁾

Mehrfach sulfenylierte Amidine, Isoharnstoffe, Isothioharnstoffe und Guanidine²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 30. April 1959)

Es werden mehrere Methoden beschrieben, nach denen Tri-sulfenyl-amidine, Di- und Tri-sulfenyl-isoharnstoffe und -isothioharnstoffe sowie Di-sulfenyl-guanidin hergestellt werden können. Bei den Eigenschaften dieser Verbindungen fällt die hohe Beweglichkeit des Sulfenylrestes auf, die unter aciden Bedingungen zu Disproportionierungen führen kann.

In der ersten Veröffentlichung dieser Reihe³⁾ wurde erwähnt, daß die Ausbeute bei der Herstellung von Monosulfenyl-amidinen unter Umständen durch das Auftreten von höher sulfenylierten Stufen beeinträchtigt wird. Besonders war diese

¹⁾ II. Mittel.: J. GOERDELER und B. REDIES, Chem. Ber. **92**, 1 [1959].

²⁾ Auszug aus der Dissertat J. VITT, Univ. Bonn 1958.

³⁾ J. GOERDELER, D. KRAUSE-LOEVENICH und B. WEDEKIND, Chem. Ber. **90**, 1638 [1957].