

B. Unterhalt

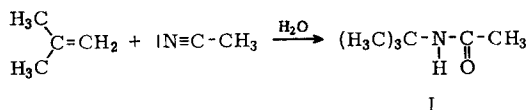
Über die Darstellung von N-Phthalimidomethyl- und N-Benzoesäuresulfimidomethyl-N-acyl-aminen

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

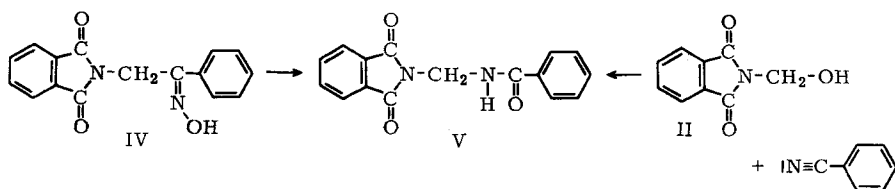
(Eingegangen am 10. August 1966)

N-Hydroxymethyl-phthalimid und N-Hydroxymethyl-saccharin werden mit verschiedenen Nitrilen umgesetzt und die erhaltenen Produkte beschrieben.

J. J. Ritter und *P. P. Minieri*¹⁾ beschrieben 1948 die Umsetzung von Olefinen mit Nitrilen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Eisessig zu N-alkylierten Säureamiden, beispielsweise von Isobuten mit Acetonitril zu N-tert. Butyl-acetamid (I). Die Anwendung dieser Reaktion auf 6-Octadecensäure teilten kürzlich *R. L. Homes* u. a. mit²⁾.



Auch tertiäre Alkohole³⁻⁵⁾ sowie N-Hydroxymethyl-phthalimid (II) und N-Hydroxymethyl-saccharin (III) reagieren unter diesen Bedingungen mit Nitrilen, jedoch wurden meines Wissens bisher nur vereinzelt Umsetzungen mit II und III durchgeführt⁶⁾ 7). Die hier dargestellten Verbindungen (s. Tab. 1 u. 2) sollen zur Klärung der Konfiguration von Phthalimido-ketoximen und Benzoesäuresulfimido-ketoximen dienen, wie am Beispiel von syn-Phenyl-phthalimidomethyl-ketoxim



¹⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 4045 (1948).

²⁾ *R. L. Homes, J. P. Moreau und G. Sumrell, J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **42**, 922 (1965).

³⁾ *J. J. Ritter und J. Kalish, J. Amer. chem. Soc.* **70**, 4048 (1948).

⁴⁾ *G. Jansen und W. Taub, Acta chem. scand.* **19**, 1772 (1965).

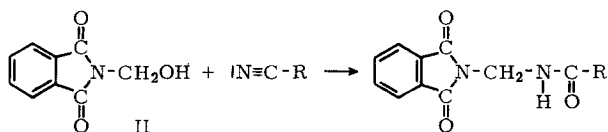
⁵⁾ *A. Kaluszyner, S. Blum und E. D. Bergmann, J. org. Chemistry* **28**, 3588 (1963).

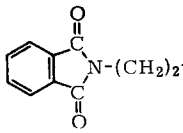
⁶⁾ *R. S. Buc, J. Amer. chem. Soc.* **69**, 254 (1947).

⁷⁾ *D. T. Mowry, U. S. 2529455* (1950), ref. in *C. A.* **45**, 2980 (1951).

(IV) gezeigt sei. Dieses liefert nämlich bei der Beckmann-Umlagerung mit Phosphor-(V)-chlorid Phthalimidomethyl-benzamid (V), das auch aus II und Benzonitril zu gewinnen ist⁸⁾ ⁹⁾.

Tabelle 1

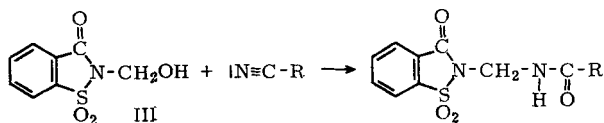


R	Schmp. °	Ausb. %	Formel (Mol.-Gew.)	Ber.: Gef.:	Ber.: Gef.:	Ber.: Gef.:	Ber.: Gef.:
C ₂ H ₅ -	164-165	68	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ (232,2)	62,06 61,92	5,21 5,18	12,06 11,68	
ClCH ₂ -	162-163	58	C ₁₁ H ₉ ClN ₂ O ₃ (252,7)	52,29 52,19	3,59 3,62	11,09 10,91	
Cl(CH ₂) ₂ -	170-171	67	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₃ (266,7)	54,05 54,00	4,16 4,12	10,51 10,57	
H ₃ C(CH ₂) ₂ -	148-149	58	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ (246,3)	63,40 63,27	5,73 5,70	11,38 11,18	
(CH ₃) ₂ CH-	191-192	61	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ (246,3)	63,40 63,09	5,73 5,58	11,38 11,26	
n-C ₄ H ₉ -	131-132	59	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ (260,3)	64,60 64,38	6,20 6,10	10,76 10,69	
H ₂ N-COCH ₂ -	217-218	52	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₄ (261,2)	55,17 55,42	4,24 4,35	16,09 15,31	
 N-(CH ₂) ₂ -	192-193	32	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₅ (377,3)	63,66 62,93	4,01 4,13	11,14 10,89	
H ₃ C-C ₆ H ₄ -	191-192	57	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ (294,3)	69,37 68,96	4,80 4,72	9,52 9,50	
Cl-C ₆ H ₄ - (p)	189-190	42	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O ₃ (314,7)	61,06 61,83	3,52 3,57	8,90 8,52	
O ₂ N-C ₆ H ₄ - (p)	293-295	33	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₅ (325,3)	59,08 58,58	3,41 3,37	12,92 12,70	
H ₃ CO-C ₆ H ₄ - (p)	192-193	7	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ (310,3)	65,80 65,30	4,55 4,59	9,03 8,99	

⁸⁾ H. Gnichel, Chem. Ber. 98, 567 (1965).

⁹⁾ B. Unterhalt, Arch. Pharmaz. im Druck.

Tabelle 2



R	Schmp. °	Ausb. %	Formel (Mol.-Gew.)	C		H		N	
				Ber.:	Gef.:	Ber.:	Gef.:	Ber.:	Gef.:
CH ₃ -	199-200	34	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄ S (254,3)	47,24	46,94	3,96	4,04	11,02	10,65
C ₂ H ₅ -	118-119	32	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₄ S (268,3)	49,24	48,98	4,51	4,51	10,47	10,28
ClCH ₂ -	149-150	52	C ₁₀ H ₉ ClN ₂ O ₄ S (288,7)	41,60	42,12	3,14	3,25	9,70	9,30
Cl(CH ₂) ₂ -	131-132	44	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ S (302,8)	43,64	43,21	3,66	3,63	9,25	9,06
(H ₃ C) ₂ CH-	161-162	50	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (282,3)	51,05	51,08	5,00	5,01	9,92	9,86
C ₆ H ₅ -	163-164	34	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ S (316,3)	56,95	57,29	3,82	3,86	8,86	8,93
O ₂ N-C ₆ H ₄ -CH ₂ - (p)	195-196	34	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₆ S (375,4)	51,20	50,93	3,49	3,42	11,20	11,01

Beschreibung der Versuche

Schmp. wurden nach DAB 7 auf dem erhitzten Metallblock bestimmt. Hydroxymethylphthalimid (II) wurde nach *G. W. Pucher* und *T. B. Johnson*¹⁰⁾, Hydroxymethyl-saccharin (III) nach *C. Maselli*¹¹⁾ hergestellt. Letzteres schmilzt entgegen den Angaben von *C. Maselli* bei 126—127°, wie schon *H. Böhme* und *F. Eiden* gefunden haben¹²⁾.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen

0,05 Mol Hydroxymethyl-Verbindung werden mit 0,07 Mol Nitril vereinigt und unter Kühlung mit 25 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Man läßt über Nacht stehen und gießt am anderen Morgen auf Eis. Nach dem Schmelzen des Eises wird abgesaugt und zweimal aus Äthanol bzw. Eisessig umkristallisiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf die zweimal umkristallisierten Verbindungen.

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 44, 820 (1922).

¹¹⁾ Gazz. chim. ital. 30 II, 33 (1900).

¹²⁾ Arch. Pharmaz. 292, 642 (1959).