

Der unter Kühlung entstehende Niederschlag wird abgenutscht und mit Aceton/Äther gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgenutscht. Um ein Feuchtwerden zu vermeiden, entfernt man das restliche Lösungsmittel im Exsikkator i. Vak.. Ausbeute: 21 g (30 %) fast farblose Kristalle. Nach dem Umkristallisieren aus 1200 ml Aceton farblose Kristalle. Schmp. 110 – 113°.

$C_{24}H_{43}N_3O_{10} \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (863,9) Ber.: C 33,36; H 6,18; N 4,86.
Gef.: C 33,15; H 5,70; N 4,87.

Bereitung des freien DTPA-Pentaäthylesters

Aus dem schwefelsauren Salz läßt sich mit der stöchiometrisch ber. Menge n NaOH der Ester unter äußerer Kühlung freisetzen. Er wird in Äther aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Filtrieren und Abziehen des Äthers i. Vak. als fast farbloses Öl hoher Reinheit erhalten.

Schmp. und Sdp. sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 457.

Die Elementaranalysen von II wurden im Mikroanalyt. Labor A. Bernhardt, die restlichen in großzügiger Weise unentgeltlich von der Firma Clin Byla, Paris, ausgeführt.

M. Raveux und seinen Mitarbeitern gilt mein besonderer Dank.

Anschrift: Dr. W. H. Müller, Commissariat à l'Energie Atomique – DPR – S. P. T. E.,
Section Dr. J. Lafuma. B. P. n° 6 – Fontenay-aux-Roses – 92.260 – France [Ph 331]

H. Stamm*) und J. Hoenicke

Studie über die Umwandlung einer NH-Gruppe in eine N-OH-Gruppe

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg und dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Karlsruhe
(Eingegangen am 22. Juni 1973).

Am Beispiel des 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolins wurde gefunden, daß die durch Addition von Acrylester an die sekundäre Aminogruppe gebildete Gruppierung $=N-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$ durch wäßriges Wasserstoffperoxid zum N-Oxid oxidiert und verseift wird, und daß weiterhin aus diesem N-Oxid in alkalischer Lösung Acrylsäure eliminiert wird in Anlehnung an die bekannte Abspaltung von Acrylsäureester aus N-Oxiden tertiärer Aminopropionsäureester. Da alle drei Stufen in guter Ausbeute durchgeführt werden können, stellen sie den bequemsten und ergiebigsten Weg der Umwandlung von 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin in sein N-Hydroxy-Derivat dar.

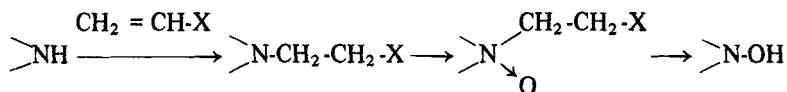
Transformation of a NH Group into a N-OH Group

With 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline as a model it was found, firstly, that the group $=N-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$ (formed by addition of acrylic ester to the secondary amine) is simultaneously oxidized and hydrolyzed by aqueous hydrogen peroxide to the N-oxide; and

* Herrn Professor Dr. Hans Vogt, Karlsruhe, zum 60. Geburtstag gewidmet.

secondly, that in alkaline solution this N-oxide eliminates acrylic acid in analogy to the known elimination of acrylic ester from N-oxides of tertiary amino propionic esters. Since every one of the three steps can be accomplished with good yields, this sequence is the most convenient and most profitable way of converting 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline into its N-hydroxy derivative.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Nitronen¹⁾ war eine möglichst komplikationslos auf die Herstellung verschiedener Hydroxylamine übertragbare Methode der Umwandlung von sekundären Aminen in die zugehörigen Hydroxylamine von Interesse. Unter den verschiedenen in Frage kommenden Methoden²⁾ schien der bereits mehrfach begangene Weg



für unsere Zwecke geeignet, da bei entsprechendem Rest X in der letzten Stufe ausschließlich der in der ersten Stufe eingeführte Substituent eliminiert werden sollte und daher die Bildung unerwünschter Hydroxylamine nicht befürchtet werden muß. Wir haben deshalb die schon von Thesing und Mayer³⁾ beschriebene Umwandlung von 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (1) in N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (6) zum Gegenstand einer Studie gemacht.

Thesing und Mayer³⁾ haben Acrylsäureäthylester an 1 in 83proz. Ausbeute (von uns reproduziert: gut 80 % d.Th.) zu β -(1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino)-propionsäureäthylester (2) addiert. 2 wurde dann in Äther durch Zutropfen einer Monoperphthalsäurelösung zum nicht isolierten β -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolino)-propionsäureäthylester oxidiert und das ausgefallene Rohprodukt mit Natronlauge bei 80–90° zersetzt und ausgeäthert. Beim Nacharbeiten konnten die angegebenen Ausbeuten (37–45 % d.Th.) nicht erreicht werden. Im günstigsten Falle wurden 25 % d.Th. 6 (als Hydrochlorid) erhalten, wozu eine Verlängerung der Zutropfzeit der Monoperphthalsäurelösung erforderlich war.

Beim Eintropfen der ätherischen Monoperphthalsäurelösung in die ätherische Lösung von 2 fällt neben dem gewünschten Oxidationsprodukt auch 2 als Phthalat bzw. Monoperphthalat aus, was nach vorsichtigem Alkalisieren und Ausäthern NMR-spektroskopisch festgestellt wurde⁴⁾. Auf die gleiche Weise wurde beobachtet, daß zu schnelles Zutropfen der ätherischen Monoperphthalsäurelösung den Anteil an 2 in

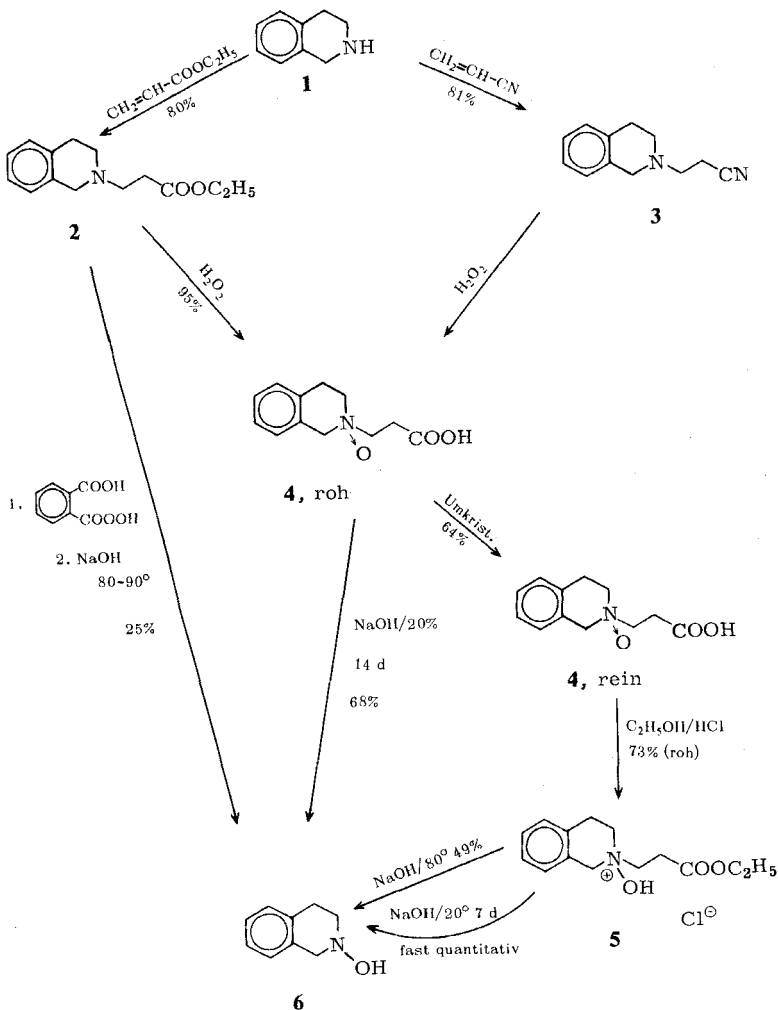
1 H. Stamm und J. Hoenicke, Nitronen I–V, *Synthesis* 1971, 145; *Liebigs Ann. Chem.* 748, 143 (1971), 749, 146 (1971); *Arch. Pharmaz.* 305, 359, 619 (1972).

2 B. Zeeh und H. Metzger, *Organo-hydroxylamin-Verbindungen*, in: *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Band X/1, S. 1091, Thieme-Verlag, Stuttgart 1971.

3 J. Thesing und H. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* 609, 46 (1957).

4 vgl. B. Wittkop und H. M. Kissman, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 1977, (1953). Fußnote 27.

der Fällung vermehrt. Weitere, vielleicht noch schwerer wiegende Ursachen für die mäßigen Ausbeuten nach dieser Methode sind eine zu hohe Zersetzungstemperatur und ungenügende Extraktion.



Wir haben daraufhin die Oxidation von **2** mit 30 proz. Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur versucht. Dabei wird jedoch nicht nur die Aminfunktion oxidiert, sondern gleichzeitig die Estergruppe verseift, selbst bei Zusatz von Äthanol zur Reaktionslösung. Man erhält in 95proz. Rohausbeute β -(1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino)-

propionsäure-N-oxid (4). Beim Umkristallisieren aus Methanol verminderte sich die Ausbeute durch Zersetzung. Das so gereinigte 4 wurde mit Äthanol und Chlorwasserstoff in 73proz. Rohausbeute zum Hydrochlorid (5) des β -(1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino)-propionsäureäthylester-N-oxids verestert. Alkalische Zersetzung dieses Rohproduktes bei 80 – 90° nach ³⁾ lieferte 6 nur in einer Ausbeute von 49 % d. Th.. Wurde die alkalische Zersetzung und Extraktion dagegen bei Raumtemperatur 7 Tage in einem Perforator durchgeführt, fiel 6 praktisch quantitativ an.

Bei Raumtemperatur hatte Rogers⁵⁾ bereits vor Thesing und Mayer³⁾ die alkalische Zersetzung der Phthalate der N-Oxide von verschiedenen β -Aminopropionsäureestern erfolgreich durchgeführt, meist in Aceton mit Carbonat als Base, aber auch in wäßriger Lauge. Die von ihm mit seinen Methoden erzielten Ausbeuten an Hydroxylaminen und vor allem der Reinheitsgrad der Rohprodukte waren jedoch unbefriedigend.

Da uns die zusätzliche Stufe der Wiederveresterung und die dazu notwendige verlustreiche Reinigung von 4 nicht befriedigte, untersuchten wir, ob eine Nitrilgruppe an Stelle der Estergruppe unter den vergleichsweise milden Bedingungen der Oxidation mit Wasserstoffperoxid nicht bzw. nur bis zur Amidgruppierung verseift wird. Indessen wurde das aus 1 mit Acrylnitril glatt zugängliche N-(β -Cyanäthyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (3) bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid ebenfalls durchgreifend verseift und wiederum 4 erhalten.

Die zusätzliche Stufe der Wiederveresterung von 4 ist jedoch unnötig. Wir fanden, daß man die freie Säure 4 bequem und glatt direkt der alkalischen Zersetzung unterwerfen kann, wobei 6 in guter Ausbeute und vergleichsweise guter Reinheit erhalten wird. Ausgangspunkt dazu waren Anomalien in den NMR-Spektren von 4. Das ¹H-NMR-Spektrum von 4 in Trifluoressigsäure (siehe Tab.) zeigte das erwartete Aussehen. In Hexadeuterodimethylsulfoxid traten dagegen zwei zusätzliche Multipletts im Olefinbereich (bei 6,2 ppm und 5,9 ppm) auf. Durch Spektrenvergleich ließen sich diese Linien eindeutig der Acrylsäure zuordnen, so daß damit eine Abspaltung von Acrylsäure aus 4 in diesem Lösungsmittel nachgewiesen werden konnte. Das durch Integrieren dieser Signale ermittelte Ausmaß der Acrylsäureabspaltung überstieg jedoch auch bei längerem Stehenlassen nicht 40 % d. Th..

Ob das Lösungsmittel selbst als Base direkt die Eliminierung katalysiert oder ob es nur das N-Oxid 4 von seinem Hydratwasser befreit und dadurch eine spontane Cope-Mamlock-Wolffenstein-Eliminierung bei Raumtemperatur ermöglicht⁶⁾, muß dahingestellt bleiben. Im letzteren Falle muß natürlich auch noch der Carboxylwasserstoff durch das Lösungsmittel gebunden werden, um eine intramolekulare Blockade des N-Oxidsauerstoffs zu vermeiden.

Ein präparativer Versuch, durch Erwärmen von 4 in Dimethylsulfoxid auf 80° eine vollständigere Umsetzung zu erreichen, schlug fehl. Erhalten wurde dabei ein nicht näher analysiertes Gemisch vieler Reaktionsprodukte, unter denen nur eines eine positive TTC-Reaktion zeigte, so daß 6 nur in geringer Menge neben vielen anderen Produkten entstanden sein konnte.

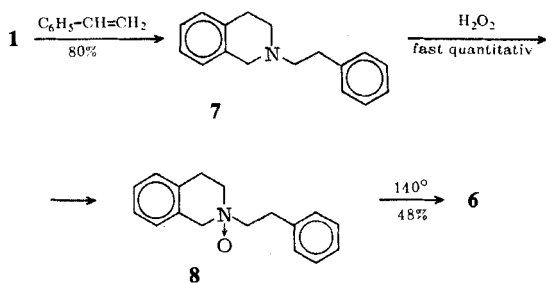
Ersetzt man jedoch Dimethylsulfoxid durch wäßrige Natronlauge und läßt die Eliminierung bei Raumtemperatur unter kontinuierlicher Extraktion mit Diäthyl-

5 M. A. T. Rogers, J. chem. Soc. (London) 1955, 769.

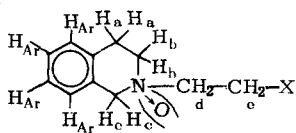
6 M. R. V. Sahyun und D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 85, 1263 (1963).

äther in einem Perforator vor sich gehen, erhält man **6** aus rohem **4** in guter Ausbeute und sofort in kristalliner Form, während die durch warme Zersetzung von **5** bzw. nach ³⁾ gewonnenen Rohprodukte nicht ohne weitere Reinigung kristallisierten. So lieferte rohes, nur mit Wasser gewaschenes **4** nach 14-tätiger Extraktion aus 30proz. Natronlauge 68 % d. Th. **6** vom Schmelzintervall 70 – 74° (Reinsubstanz 80 – 81°). Zwei Jahre gelagertes rohes **4** lieferte in einem zweiten Versuch nach 11 Tagen Extraktion aus 2n NaOH 70 % d. Th. an **6** vom Schmelzintervall 52 – 61°, wobei 44 % d. Th. an **6** bereits in den ersten 3 Tagen erreicht wurden. Wie durch entsprechende Extraktion von vorgebildetem **6** aus 2n NaOH festgestellt wurde, ist die Dauer der kontinuierlichen Extraktion nicht durch eine ungünstige Verteilungskonstante bedingt. Man muß daher entweder eine entsprechend langsame Eliminierung oder ein Eliminations-Additions-Gleichgewicht annehmen. Wie ein weiterer Versuch mit gereinigtem **4** zeigte, bei dem nach 11 Tagen Extraktion 89 % d. Th. **6** erhalten wurde, dürfte die alkalische Zersetzung im Perforator bei genügend langer Extraktion das eingesetzte **4** wohl praktisch quantitativ in **6** überführen.

Wahrscheinlich geht auch die alkalische Zersetzung von **5** (bzw. des entsprechenden Phthalates) teilweise über **4** bzw. dessen Anion. Die Estergruppe wird bei der alkalischen Zersetzung auf jeden Fall verseift. Unklar ist nur, in welchem Ausmaß diese Verseifung bei **4** oder dem daraus durch Eliminierung gebildeten Acrylester erfolgt. Eine Bildung von **6** ausschließlich über die Eliminierung des intakten Esters **5** würde voraussetzen, daß die Eliminierung sehr schnell und irreversibel verläuft, viel schneller als die Esterverseifung. Die Eliminierung sollte dann weder ein Erwärmen noch tagelange Extraktion erfordern. Im übrigen sollte eine ausgeprägte Hydrophilie des eliminierten Olefins, wie sie beim Acrylat-ion gegeben ist, mitbestimmend für die Reinheit des extrahierten **6** sein.



Ein Versuch einer nicht durch Basenzusatz katalysierten thermischen Eliminierung von Acrylsäure aus **4** führte nach heftiger Zersetzungsreaktion nicht zu einem ermutigenden Resultat, so daß dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde. Dagegen konnte durch Thermolyse von N-(β-Phenäthyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-N-oxid (**8**) in 48proz. Ausbeute **6** erhalten werden. **8** läßt sich durch Styroladdition an **1** zu **7** und anschließende Wasserstoffperoxidbehandlung in guter Ausbeute gewinnen.

Tabelle: NMR-Daten. Chemische Verschiebungen δ in ppm bezogen auf TMS intern.

	H _{Ar}	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	OH	X
4 in CF ₃ COOH	7,3 m	3,4 m	4,2 m	5,00 (s)	4,2 m	3,4 m	—	COOH fällt zusammen mit CF ₃ COOH
5 in CDCl ₃	7,23 m	3,15 m	4,2 m	5,00 s	4,2 m	3,15 m	12,7 s breit	COOCH ₂ CH ₃ 4,16 q und 1,25 t ³ J = 7,2 Hz
6 in CCl ₄	6,99 (s)	2,94 (s)	2,94 (s)	3,94 (s)	—	—	7,67 s breit	
7 in CCl ₄	6,98 (s)	2,68 aufgespaltenes s	2,68 s	3,53 s	2,68 aufgespaltenes s	2,68 s	—	C ₆ H ₅ 7,16 (s)
8 in CD ₃ OD	ca. 7,3 (s)	3,2–3,8 m		4,63 d ² J=14,5 Hz	3,2–3,8 m	—	—	C ₆ H ₅ ca. 7,3 (s)

Abkürzungen: s, d, t, q und m: Singulett, Dublett, Triplett, Quadruplett, Multiplett.
(s): verbreitertes Singulett.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind unkorrigiert. NMR: Varian T-60. IR: Perkin-Elmer 221 und 237.

β -(1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino)-propionitril (3)

Zu 53,4 g (0,4 Mol) 1,2,3 4-Tetrahydroisochinolin wurden langsam 21,2 g (0,4 Mol) frisch destilliertes Acrylnitril zugetropft. Sobald die Temperatur 40° erreichte, wurde gekühlt. Nach 2 Tagen wurde die Reaktionsmischung im Feinvak. destilliert. Sdp._{0,02} 150 – 151°. Ausbeute 81 % d. Th. IR (Film): 2252 cm⁻¹ (Nitril)

*β -N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolino)-propionsäure (4)*1.) Aus *β -(1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino)-propionsäureäthylester (2)*³⁾

60,0 g **2** und 60 ml Wasserstoffperoxidlösung (30 %) wurden zusammengegeben, gelegentlich geschüttelt und gekühlt. Nach etwa 2 Std. war die Phasengrenze verschwunden. Der Ansatz blieb 5 Tage stehen. Zur Zerstörung überschüssigen Wasserstoffperoxids wurde ein Platinnetz hineingelegt und Wasserstrahlvak. angelegt. Nach 10 Min. kristallisierte **4** aus. Das Produkt wurde zweimal unter Rühren mit Wasser gewaschen, scharf abgesaugt und im Vak. getrocknet. Rohausbeute 95 % d. Th. Zur Reinigung wurde aus Methanol umkristallisiert (teilweise Zers. beim Erhitzen). Schmp. 148 – 149° (Zers.). Reinausbeute 61 % d. Th.

$C_{12}H_{15}NO_3$ (221,2) Ber.: C 65,14; H 6,83; N 6,33. Gef.: C 65,31; H 6,85; N 6,37.

2.) Aus *β -(1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino)-propionitril (3)*

7,5 g **3** wurden in 15 ml Äthanol und mit 24 ml Wasserstoffperoxid (30 %) versetzt. Nach 3 Tagen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer verjagt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Misch-Schmp. mit vorstehendem Produkt unverändert.

 β -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolino)-propionsäureäthylesterhydrochlorid (5)

In eine Aufschwemmung von 5,0 g gereinigtem **4** in 100 ml wasserfreiem Äthanol wurde solange HCl eingeleitet, bis alles gelöst war. Nach 4 Tagen wurde im Grobvak. bei niedriger Temperatur eingeeengt, wobei weiße Nadeln ausfielen. Rohausbeute 73 % d. Th. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert, wobei sich ein Teil zersetzte. Reinausbeute 34 % d. Th.

5 war nicht gut haltbar und färbte sich beim Lagern braun, Schmp. 122 – 123° (Zers.). Reinausbeute 34 % d. Th. IR (KBr): Bandengruppe 2600 – 2200 cm^{-1} (protoniertes Aminoxid), 1724 cm^{-1} (Estercarbonyl).

$C_{14}H_{20}ClNO_3$ (285,8) Ber.: C 58,84; H 7,05; N 4,90. Gef.: C 58,90; H 7,06; N 4,88.

N-(β -Phenäthyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (7)

Zu 40,0 g (0,3 Mol) 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin gab man 0,5 g Natrium in kleinen Stücken und ließ langsam 30,0 g (0,3 Mol) frisch destilliertes Styrol zutropfen. Die Temperatur stieg langsam. Ab 40° wurde gekühlt. Der Ansatz blieb über Nacht stehen. Am nächsten Morgen war die Reaktionsmischung fest geworden. Sie wurde mit Hilfe von Petroläther in einen Destillierkolben überführt und im Feinvak. destilliert. Sdp._{0,2} 155 – 160°. Schmp. 41 – 41° (Lit.⁷⁾ 43°). Ausbeute 80 % d. Th. Hydrochlorid: Schmp. 228 – 229°.

N-(β -Phenäthyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-N-oxid (8)

12,0 g (0,05 Mol) **7** wurden in 40 ml Äthanol gelöst und mit 24 ml Wasserstoffperoxidlösung (30 %) versetzt. Nach dreitägigem Stehen wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur eingeeengt. Das ausfallende Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Feinvak. getrocknet. Das so gewonnene **8** enthielt noch etwa 1 Äquiv. Wasser. Schmp.

128,5 – 129,5° (Zers.). Ausbeute fast quantitativ.

N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (6)

1.) Nach ³⁾ leicht modifiziert: Zu einer Lösung von 46,6 g (0,2 Mol) **2**³⁾ in 100 ml Äther wurden unter Kühlung langsam aus einem Dosiertrichter innerhalb von 10 Std. 505 ml (0,2 Mol)

7 A. L. Allewelt und A. R. Day, J. org. Chemistry 6, 396 (1941).

ätherische Monoperphthalsäurelösung (72 mg Monoperphthalsäure/ ml) zugetropft. Es schied sich ein gelbes Öl ab. Der überstehende Äther wurde dekantiert, das Öl mit Äther gewaschen, in 300 ml 9 proz. Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Dann wurde diese Lösung 1 Std. auf 80 – 90° erwärmt, nach dem Abkühlen mit 200 ml Wasser verdünnt und neunmal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde auf etwa 150 ml eingengt. Durch Einleiten von HCl wurde 6 als Hydrochlorid ausgefällt und isoliert.

6-HCl: Ausbeute: 25 % d. Th., Schmp. 137 – 140° (Schmp. des reinen Salzes 153 – 154°).

2.) durch Abspaltung von Acrylsäureäthylester aus β -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolino)-propionsäureäthylester-hydrochlorid (5)

a) bei 80°: 0,38 g 5 wurden in 5 ml 2n NaOH gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt und 1 Std. bei 80° gerührt. Es wurde 5 ml Wasser zugesetzt und viermal mit 10 ml Äther ausgeschüttelt. Als Ätherrückstand blieben 150 mg viskoses Öl, das nicht kristallisierte. Rohausbeute 49 % d. Th.

b) bei Raumtemperatur

1,07 g 5 wurden in 40 g 30 proz. Natronlauge gelöst und mit Äther im Perforator eine Woche extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers erhielt man 550 mg einer gelben kristallinen Substanz. Schmp. 68 – 72°. Ausbeute nahezu 100 % d. Th.

3.) durch alkalische Zers. von 4

a) 37,0 g 4 (gewaschenes Rohprodukt) wurden in 200 g 30 proz. Natronlauge gelöst, in einen Perforator gebracht und mit Äther kontinuierlich extrahiert. Der Äther wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Nach 14 Tagen wurde die Extraktion abgebrochen. Die Ätherlösungen wurden eingedampft, und als Rückstand blieben 16,7 g 6, entsprechend 68 % d. Th., vom Schmp. 70 – 74°.

b) 3,012 rohes (nur mit Wasser gewaschenes) 4 (2 Jahre gelagert) wurde in einer Mischung aus 100 ml 2n NaOH und 30 ml gesättigter Kochsalzlösung gelöst und im Perforator mit Äther kontinuierlich extrahiert. Jeweils nach 1 oder 2 Tagen wurde der Äther erneuert und der bis dahin erhaltene Ätherextrakt am Rotationsverdampfer scharf eingedampft.

Rohausbeuten (durch Wägung des Rückstandes): nach 1 Tag 19 %, nach 3 Tagen 44 %, nach 4 – 50 %, nach 5 – 57 %, nach 6 – 61 %, nach 7 – 64 %, nach 8 – 67 %, nach 10 – 70 %, nach 11 – 72 % d. Th. (1,470 g). Schmp. 53 – 70°.

c) 3,002 g unkristallisiertes und 2 Jahre gelagertes 4 wurde wie unter b) zerlegt. Nach 11 Tagen kontinuierlicher Extraktion wurden 1,795 g 6 entsprechend 89 % d. Th. isoliert. Schmp. 55 – 70°.

Extraktionsversuch: 1,137 g des so erhaltenen 6 wurden in einer Mischung von 100 ml 2n NaOH und 30 ml gesättigter Kochsalzlösung durch kräftiges Schütteln teils gelöst teils dispergiert. Nach eintägiger Extraktion mit Äther im Perforator wurden 1,079 g 6 entsprechend 95 % d. Th. zurückgewonnen.

4.) Versuche zur thermischen Zerlegung von 4.

a) In Dimethylsulfoxid: 4 wurde in Dimethylsulfoxid gelöst und die Lösung einige Zeit auf 80° erwärmt. Anschließend wurde im Wasserstrahlvak. das Lösungsmittel verjagt. Das DC ergab eine Reihe von Flecken, von denen nur einer auf die TTC-Reaktion ansprach.

b) Ohne Lösungsmittel: 4,77 g 4 wurden im Destillierkolben langsam erwärmt. Ab 115° trat eine heftige Reaktion unter starker Erwärmung ein. Wenig Flüssigkeit destillierte über. Dann

wurde Feinvak. angelegt, worauf bei $80 - 95^{\circ}$ und 0,05 Torr 0,770 g Flüssigkeit überdestillierte, die auf die TTC-Reaktion ansprach, aber da eine Reihe von Flecken ergab und nicht weiter untersucht wurde. Der Destillationsrückstand wog 2,54 g.

5.) Pyrolyse von 8.

3,0 g 8 wurden in einen Destillierkolben gegeben und im Feinvakuum (0,03 Torr) schnell auf 140° Ölbadtemperatur erhitzt. Beim Schmelzen zersetzte sich die Substanz. Es wurde weiter erhitzt. Eine gelbe Substanz destillierte zwischen 115 und 120° über und kristallisierte in der Vorlage. Es wurden 800 mg aufgefangen. Der Schmp. betrug 59° . Das Produkt erwies sich laut IR- und NMR-Spektrum als 6. Das abgespaltene Styrol kondensierte in der Kühlfalle. Ausbeute 49 % d. Th.

6.) Charakterisierung von reinem 6. Schmp. $80 - 81^{\circ}$ IR (KBr): 3200 cm^{-1} (OH). NMR (in CCl_4): breites Singulett bei 7,67 ppm: OH; breites Singulett bei 6,99 ppm: Phenyl; verbreitertes Singulett bei 3,94 ppm: $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-N}$; verbreitertes Singulett bei 2,94 ppm: $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

Anschrift: Prof. Dr. H. Stamm, 75 Karlsruhe, Kaiserstr. 12

[Ph 332]

P. Messinger

Anlagerung von Sulfinsäuren an C=N- und N=N-Doppelbindungssysteme

4. Mitt. über Sulfone als chemische Transportformen germicid wirkender Stoffe.

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg
(Eingegangen am 18. Mai 1973)

Durch Anlagerung von Sulfinsäuren 5 an Azomethine 9, Arylsulfonylimine 11 und Azodicarbonsäure-Derivate 13 und 15 werden die entsprechenden Sulfonylderivate 10, 12, 14 und 16 erhalten. Die Struktur von 10 wird durch IR ermittelt.

The Addition of Sulfinic Acids to C=N- and N=N-Double Bond Systems

Addition of sulfinic acids 5 to azomethines 9 or arylsulfonylimines 11 and azodicarboxylic acid derivatives 13 and 15 leads to the corresponding sulfonyl-derivatives 10, 12, 14 and 16. The structure of 10 is determined by IR.