

Bei Anwendung zu Reduktionen stört häufig die Wasserstoffentwicklung den Säulenbetrieb, z.B. bei der Reduktion von Kupfer(II)-Ionen zum Metall in wäßriger Lösung. Bei der Oxydation zum H^+ sowie der Kupferreduktion in bestimmten organischen Lösungsmitteln gelang jedoch ein Säulenbetrieb fast ohne Gasentwicklung. Der BH_4^- -Anionenaustauscher hat für Reduktionen der präparativen Chemie⁴⁾ gegenüber $NaBH_4$ den Vorzug, daß die behandelte Lösung in der Regel nicht durch das Reagenz verunreinigt wird und eine anschließende Reinigung entfällt. Er kann ferner in geeigneten Medien als unlöslicher, potentieller Wasserstofflieferant dienen, der die Lösung unter schwacher H_2 -Atmosphäre hält, ohne sie zu verunreinigen. Es wurde auch OH^- -Anionenaustauscherpapier in Form von Bögen, Streifen und Plättchen mit BH_4^- beladen und als an der Luft relativ beständiges unlösliches „Reduktionspapier“ mit hoher Reduktionskraft zur Ausführung der Reduktionschromatographie⁵⁾ verwendet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir vielmals für Unterstützung der Arbeit.

Chemisches Institut der Universität, Marburg a.d.Lahn

BRUNO SANSONI und OTTO SIGMUND

Eingegangen am 6. Juni 1961

¹⁾ SANSONI, B., u. O. SIGMUND: *Angew. Chem.* **73**, 299 (1961); vgl. auch ARIMOTO, F.S., u. A.C. HAVEN: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6295 (1955). — ²⁾ SANSONI, B., u. K. DORFNER: *Angew. Chem.* **71**, 160 (1959). — ³⁾ Definition der Redoxkapazitäten bei B. SANSONI, Vortrag Symposium „Anomale Vorgänge an Austauschadsorbentien“, Weimar 13.—15. 4. 1961, Akademie-Verlag Berlin (im Druck). — ⁴⁾ GAYLORD, N.G.: *Reduction with Metal Hydrides*. New York: Interscience Publ. 1956; NÖTH, H.: *Angew. Chem.* **73**, 371 (1961). — ⁵⁾ SANSONI, B.: Vortrag Chem. Ges. Marburg/Lahn 29. 1. 1960 u. GDCh-Hauptversammlung Stuttgart 1960; *Angew. Chem.* **72**, 569 (1960); Reduktionschromatographie an Eisenpulver vgl. GÓRSKI, A., u. F. KŁOCZKO: *J. Chromatograph.* **2**, 634 (1959).

Einwirkungen von Metallionen auf Säure-amide und -imide und die der Desaminierung zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen unter Mitberücksichtigung von Ringöffnungs- und Ringschluß-Reaktionen*)

I. Die Desaminierung von Säureamiden kann durch Metallionen beschleunigt werden¹⁾. Das Optimum der Katalyse liegt im schwach alkalischen pH -Bereich.

II. 1. Leicht gelöst wird die C—N-Bindung: a) bei den Amiden zweibasischer Säuren, vornehmlich bei denen der Malon- und Bernsteinsäure, b) beim Asparagin (geringfügiger beim Glutamin), c) bei Amiden mit Hydroxygruppen, d) bei dem zwei- und dreifach chlosubstituierten Acetamid (nicht beim Monochloracetamid).

2. Langsam verläuft die Desaminierung bei den Amiden einbasischer Säuren ohne weitere funktionelle Gruppen sowie bei einigen einfach halogensubstituierten Verbindungen.

III. Der Vergleich einer großen Reihe von Metallionen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf das Substrat Salicylsäureamid läßt stärkere Aktivität erkennen:

1. bei den Ionen der 4. Nebengruppe des Periodensystems,
2. bei einigen Ionen der Lanthaniden, vorwiegend beim 3- und 4-wertigen Cer.

Mit abnehmender Basizität der Metallionen (d.h. mit zunehmendem elektrophilem Charakter) wird im allgemeinen eine Zunahme der katalytischen Aktivität beobachtet.

Bemerkenswert ist der Wirksamkeitsunterschied von Lanthan-Ionen gegenüber Substraten bestimmter chemischer Konstitution: Während Asparagin, die Amide zweibasischer Säuren und Chloracetamide gut katalytisch gespalten werden, ist bei Substraten mit Hydroxygruppen bei Gegenwart von Lanthan-Ionen kaum ein Umsatz zu beobachten. Cer(III)-Ionen, deren Aktivität im allgemeinen in der gleichen Größenordnung liegt wie die des Lanthans, spalten andererseits diese Substrate sehr gut.

Diese Beobachtungen deuten auf einen spezifischen Einfluß der OH-Gruppen im Reaktionszwischenprodukt hin.

IV. Die ganz verschiedene Auswirkung von Substituenten in Säureamiden bei deren metallionenkatalytischer Spaltung führt zu einer Diskussion über die der Metallionenkatalyse zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen.

1. Besonders leicht erliegen Substrate mit Hydroxygruppen, in denen die Koordinationsstellen in 1,2- oder 1,3-Stellung angeordnet sind, der metallionenkatalytischen Desaminierung. Natur und Stellung des OH-Substituenten lassen den Schluß

zu, daß er in zweifacher Weise an der katalysierten Reaktion beteiligt ist; einmal vermag er auf Grund eines induktiven Effektes eine positive Partialladung am Carbonylkohlenstoff zu verstärken, zum anderen dürfte er aber auch — wie sich aus unseren Ergebnissen herleiten läßt — die Affinität des Substrates zu den Metallionen erhöhen. Wir nennen an, daß die Hydroxygruppe eine Vergrößerung der Konzentration an Reaktionszwischenprodukt in der Weise begünstigt, daß sie an dessen Ausbildung unmittelbar, d.h. über eine direkte Bindung an das Metallion, beteiligt ist. Im Falle dieser Substrate vertreten wir die Ansicht, daß im Reaktionszwischenprodukt Chelatstrukturen von maßgebender Bedeutung sind. Die Möglichkeit der Entstehung stabilerer 5- oder 6-gliedriger Ringe dürfte die von Natur aus nicht sehr große Donatorkraft der Säureamidgruppe kompensieren. Solche chelatbildenden Gruppen sind an der katalytischen Spaltung der Substrate in zweifacher Weise beteiligt: erstens bewirken sie die Ausbildung von mehr Reaktionszwischenprodukt über Chelatstrukturen, und zweitens wird in dieser Zwischenverbindung — bedingt durch ihre verhältnismäßig gute Stabilität — der Einfluß dieser chelatbildenden Gruppen auf die Labilisierung der C—N-Bindung sich in erhöhtem Maße auswirken, da wir im Falle dieser stabileren Strukturen mit einer bevorzugten Elektronenverschiebung in Richtung auf das Metallion zu rechnen haben. (Es resultiert eine stärkere positive Partialladung am Carbonylkohlenstoff.)

2. In gleicher Weise lassen die Stellung der primären Aminogruppe und der Charakter ihres Stickstoffatoms im Asparagin den Schluß zu, daß die Beschleunigung der Hydrolyse der Säureamidbindung durch die Metallionen auf die Ausbildung von Chelatstrukturen zurückgeführt werden kann.

3. Chelate können über Halogenatome nicht gebildet werden. Einfache Chlosubstitution bei den Amiden der Benzoesäure und Essigsäure führt zu keiner wesentlichen Beschleunigung der Desaminierung bei Gegenwart der Metallionen. Bei einer größeren Zahl dieser acidifizierenden Substituenten in der Acetamidmolekel — im Di- und Trichloracetamid — ist die C—N-Bindung dieser Substrate genügend labilisiert, so daß die Metallionen die Zerlegung der C—N-Bindung gut zu beschleunigen vermögen. Die Wirkung der Substituenten besteht im Falle dieser Substrate nicht in einer Erhöhung der Affinität des Substrates zu den Metallionen. Der katalytischen Desaminierung dieser Cl-substituierten Verbindungen muß ein anderer Reaktionsmechanismus zugrunde liegen. Voraussichtlich üben die Metallionen einen zusätzlichen polarisierenden Effekt — neben dem der Chloratome — aus, der vermutlich über den Carbonylsauerstoff, als dem Ort der stärksten Basizität der Säureamidgruppe, geht.

V. Auch die Säureimidbindung im Succinimid und Tetrahydrophthalimid kann metallionenkatalytisch zerlegt werden (*Ringöffnung*).

VI. Die katalytische Beschleunigung einer *Ringschlußreaktion* — der Lactamisierung der Glutaminsäure — durch die Ionen des 3- und 4-wertigen Cers sowie des Zirkoniums und des Thoriums eröffnet Ausblicke auf einen neuen Wirkungsbereich dieser Ionen. Die durch Chelatbildung bedingten Ladungsverschiebungen dürfen auch bei dieser Reaktion als Ursache der katalytischen Wirkung der Metallionen angesehen werden.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, München

EUGEN BAMANN, HARALD MÜNSTERMANN
und HEINZ TRAPMANN

Eingegangen am 19. Juni 1961

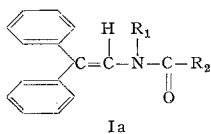
*) XXIX. Mitteil. in der von E. BAMANN u. Mitarb. begonnenen Untersuchungsreihe; XXVIII. Mitteil.: *Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.* (im Druck). Vgl. auch BAMANN, E., H. TRAPMANN u. A. ROTHER: *Naturwissenschaften* **44**, 232 (1957); MÜNSTERMANN, H.: *Diss. Univ. München* 1961.

¹⁾ Für die Untersuchungen dienten uns chromatographische Verfahren, die an anderer Stelle beschrieben werden.

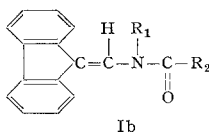
Über Reaktionen von Diarylacetalddehyden mit Säureamiden

Diarylacetalddehyde, z.B. Diphenylacetalddehyd oder Formylfluoren, setzen sich in guten Ausbeuten in Anwesenheit saurer Katalysatoren (p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure) mit Säureamiden zu verschiedenen Kondensationsprodukten um, wenn man das entstehende Reaktionswasser mit Hilfe von Schlepptmitteln (Benzol, Toluol) abdestilliert. Wie wir fanden, entstehen nach dieser Methode bei Einsatz von

aliphatischen Säureamiden, Urethanen oder Harnstoffabkömmlingen vorwiegend N-Acyl-enamine (Ia, Ib):

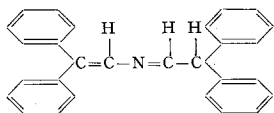


Ia

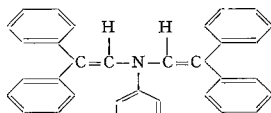


Ib

Ameisensäureamide reagieren unter gleichen Bedingungen zu kristallinen Substanzen vom Typus II oder III:

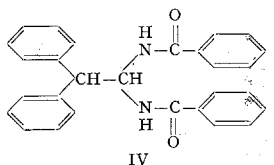


II



III

Amide aromatischer Säuren dagegen ergeben häufig Substanzen folgender Struktur (IV):



IV

Beispiele zu Ia und Ib: Reaktionsprodukt aus Diphenylacetaldehyd und Acetamid ($R_1=H$, $R_2=CH_3$): ber. C 81,00; H 6,37; N 5,90; gef. C 81,26; H 6,50; N 6,11%. UV-Spektrum: $\lambda_{max}=280\text{ m}\mu$ (Methanol); Schmp.: 164°C .

Reaktionsprodukt aus Formylfluoren und N,N-Dimethylharnstoff ($R_1=CH_3$, $R_2=NHCH_3$): ber. C 77,25; H 6,10; N 10,60; gef. C 77,31; H 6,09; N 10,56%. UV-Spektrum: $\lambda_{max}=328\text{ m}\mu$ (Methanol); Schmp.: 152°C .

Reaktionsprodukt aus Diphenylacetaldehyd und Äthylurethan ($R_1=H$, $R_2=OC_2H_5$): ber. C 76,38; H 6,41; N 5,24; gef. C 76,40; H 6,51; N 5,61%. UV-Spektrum: $\lambda_{max}=275\text{ m}\mu$ (Methanol); Schmp.: 70°C .

Reaktionsprodukt aus Diphenylacetaldehyd und Caprolactam ($R_1+R_2=(CH_2)_5$): ber. C 82,44; H 7,21; N 4,81; gef. C 82,31; H 7,35; N 5,07%. UV-Spektrum: $\lambda_{max}=280\text{ m}\mu$ (Methanol); Schmp.: 131°C .

Beispiel zu II: Reaktionsprodukt aus Diphenylacetaldehyd und Formamid: ber. C 90,07; H 6,20; N 3,73; gef. C 89,78; H 6,35; N 3,80%. UV-Spektrum: $\lambda_{max}=285\text{ m}\mu$ (Methanol); Schmp.: 135°C .

Beispiel zu III: Reaktionsprodukt aus Diphenylacetaldehyd und Formanilid: ber. C 90,83; H 6,05; N 3,12; gef. C 90,53; H 5,94; N 3,27%. UV-Spektrum: $\lambda_{max}=365,330\text{ m}\mu$ (Dioxan); Schmp.: 242°C .

Beispiel zu IV: Reaktionsprodukt aus Diphenylacetaldehyd und Benzamid: ber. C 79,98; H 5,75; N 6,66; gef. C 80,28; H 6,05; N 6,65%. UV-Spektrum: $\lambda_{max}=223\text{ m}\mu$ (Methanol); Schmp.: 254 bis 258°C .

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität, Marburg a.d.Lahn

FRITZ EIDEN und BHUPATIRAM S. NAGAR

Eingegangen am 14. Juni 1961

Chemiluminescence of Non-cyclic Hydrazides (Relationships between Structure of Hydrazides and Chemiluminescent Power*)

The relationships between position or kind of substituted groups in the phenyl group of phthalhydrazide and chemiluminescent power were made clear up by DREW and his co-workers²⁾. Although it has already known that dianthranyl hydrazine (non-cyclic hydrazide) also exhibits chemiluminescence³⁾ by oxidation, in presence of aqueous alkali, with hydrogen peroxide, there is as yet no report connected with relationships between the structure of these non-cyclic hydrazides and the chemiluminescent power. Hereupon, in order to know the indispensable partial structure in substituted monobenzoyl hydrazines for exhibition of chemiluminescence, the luminescent intensities of several substituted hydrazines were measured.

The measurements were carried out by using some parts of spectrophotometer, the absorption cells of 10 mm thickness

were used as container of luminescence solution, and the "luminescent intensity-time curves" were recorded by photomultiplier and recorder attached to the photometer. The cell's chamber was kept at $50 \pm 0.5^\circ\text{C}$ during the measurements by circulation of hot water. In this apparatus, the relation between the step number of change for transformation of the photomultiplier and indicated graduation of the recorder is shown as: $I = I_0 \times K^n$, where I and dI_0 are respectively converted and measured luminescent intensity, K is a constant (at $320 \sim 680\text{ V}$ of the photomultiplier, K is 2.0 to 2.2), n is the step number of change for transformation of the photomultiplier. Therefore all "luminescent intensity time curves" were measured at a suitable voltage for each substance, and these were converted at 970 V of photomultiplier, in order to make out a figure.

The optimum conditions for monoanthranil hydrazine were first found and the other hydrazides were tested with the same molecular proportions of reagents: 5×10^{-5} moles of each hydrazide were dissolved in 4.5 ml of 1.0 F sodium carbonate, and then 1.7×10^{-4} moles/0.5 ml of hydrogen peroxide were added.

The existence of a chemiluminescent power and the relative intensity of each substituted hydrazine are shown in the Table, and Fig. 1, and the luminescent intensity of substituted phthalhydrazides is shown too in the same scale for comparison.

The $-NH_2$, and $-OH$ at the ortho position in the benzoyl hydrazine give chemiluminescent power to the benzoyl hydrazine, whereas that of the para position give no luminescent power. The fact suggests that the luminescent power of these substances was affected by ortho effect of the substituted groups rather than mesomeric effect of these.

Table

Hydrazides	Chemiluminescence	Curve in Fig. 1
	—	
	— 3)	
	R = NH ₂ H H R' = H NH ₂ H	+ + + 2) a b c
	R = NH ₂ H OH H R' = H NH ₂ H OH H	+ — + — d e
	R = OH NH ₂	+ *) ? **) f

*) Very weak. — **) Insoluble in alkaline solution.

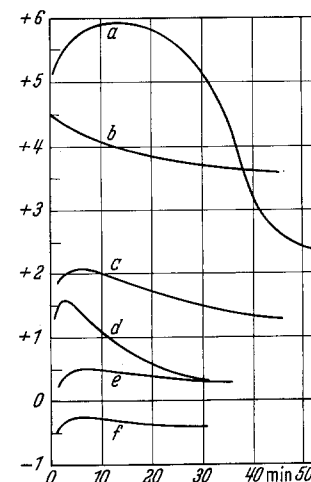


Fig. 1. Comparison of the chemiluminescent power of cyclic and non-cyclic hydrazides (see Table). Ordinate: Logarithm of luminescent intensity (indicated graduation of the recorder). Abscissa: time. As for the significance of the curves a, b ... f, see the table