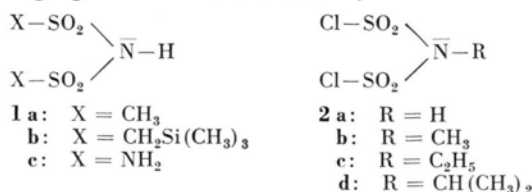


N-Alkyl-bis-(chlorsulfonyl)-imide

E. SAPPER und A. BLASCHETTE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität,
Braunschweig(Z. Naturforsch. **25 b**, 1490—1491 [1970]; eingeg. am 23. September 1970)

Imidodisulfonyl-Verbindungen (**1**) sind infolge des -I-Effekts der Sulfonylgruppen in der Regel mittelstarke bis starke NH-Säuren. Sie lassen sich mit Diazoalkanen glatt in *N*-Alkyl-derivate überführen¹⁻⁴, die auch aus den Ag-Salzen von **1** und Alkylhalogeniden zugänglich sind^{1,5}. Da Sulfonylchloride mit Diazo-

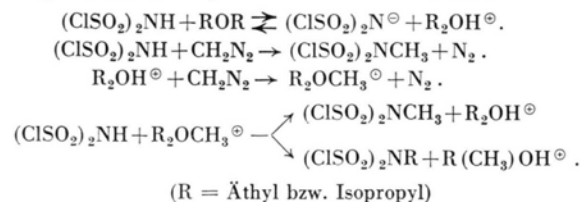


methan weder unter *O*-Methylierung an der SO₂-Gruppe noch unter Methyleneinschiebung in die S-Cl-Bindung reagieren⁶, erschien es von Interesse, auch das aus PCl₅, H₂NSO₃H und ClSO₃H leicht darstellbare⁷ Bis-(chlorsulfonyl)-imid (**2 a**) hinsichtlich seines Verhaltens gegen CH₂N₂ zu prüfen, um auf diese Weise ggf. zum noch nicht beschriebenen *N*-Methyl-bis-(chlorsulfonyl)-imid (**2 b**) zu gelangen. Das Ag-Salz steht in diesem Fall wegen der Solvolyseempfindlichkeit von **2 a** und der zu erwartenden AgCl-Abspaltung nicht zur Verfügung.

Die *N*-Methylierung von **2 a** mit Diazomethan gelingt in der Tat mit hoher Ausbeute, wenn als Lösungsmittel reines Benzol benutzt wird. In Gegenwart von Diäthyl- oder Diisopropyläther als Solvenskomponente erhielten wir hingegen unter den angewendeten Bedingungen (s. unten) jeweils ein nicht einheitliches Produkt, bei dem es sich nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren um eine Mischung der zu erwartenden *N*-Methylverbindung **2 b** mit erheblichen Anteilen des *N*-Äthyl-**2 c** bzw. des *N*-Isopropyl-derivats **2 d** handelte. Die reinen Verbindungen **2 c** und **2 d** wurden aus den Reaktionsprodukten durch mehrfache Fraktionierung unter Kontrolle über das ¹H-NMR-Spektrum isoliert.

Die Bildung der höheren *N*-Alkyl-derivate **2 c** und **2 d** in ätherischen Lösungen beruht offensichtlich auf einer Konkurrenzreaktion des Diazomethans (vgl. l. c.^{8,9}) mit undissoziierten **2 a** und im Gleichgewicht vorliegendem Dialkyloxonium-Kation. Das auf diese

Weise gebildete gemischte Trialkyloxonium-Kation vermag seinerseits alkylierend auf **2 a** zu wirken:



Aus der Tatsache, daß bei der Methylierung der Imidodisulfonyl-Verbindungen **1 a** (pK_a = 2,75) und **1 b** (pK_a = 3,00) mit CH₂N₂ in Diäthyläther die Bildung des *N*-Äthyl-derivats ausbleibt¹, ist zu schließen, daß **2 a** eine stärkere Säure ist und in ätherischer Lösung eine signifikante R₂OH[⊖]-Konzentration zu erzeugen vermag. Diäthyläther allein wirkt nicht alkylierend auf **2 a**, bei längerer Einwirkung erfolgt lediglich Zersetzung.

Versuche*N*-Methyl-bis-(chlorsulfonyl)-imid (**2 b**)

Zu einer Lösung von 85,6 g (0,4 Mol) **2 a** in 200 ml abs. Benzol wird unter Rühren bei -5 °C solange trockene benzolische CH₂N₂-Lösung getropft, bis kein N₂ mehr entweicht und die Lösung gelblich gefärbt bleibt. Aus dem nach Abziehen des Solvens anfallenden Rohprodukt erhält man nach zweimaliger Destillation über eine Widmer-Kolonnen etwa 80 g (90%) der Verbindung **2 b**. Farblose, wasserklare Flüssigkeit (Schmp. -4,0 °C; Sdp._{0,2} 63,5 °C; *n*_D²⁰ 1,4886; *D*₄²⁰ 1,2203); löslich in Benzol, CHCl₃, CH₂Cl₂; wird von Äthanol und Wasser solvolysiert.

CH₃Cl₂NO₄S₂ (228,07)

Ber. C 5,26 H 1,32 Cl 31,09 N 6,14 S 28,11,
 Gef. C 5,5 H 1,3 Cl 30,9 N 6,2 S 28,2.

Mol.-Gew. gef. 212 (kryoskopisch in C₆H₆). ¹H-NMR-Spektrum (in C₆H₆): ein Signal bei τ 6,72. Im IR-Spektrum erscheint ν_{as}(SO₂) bei 1445/1410 cm⁻¹, ν_s(SO₂) bei 1200 cm⁻¹.

N-Äthyl-bis-(chlorsulfonyl)-imid (**2 c**)

Eine Lösung von 107,0 g (0,5 Mol) **2 a** in 200 ml abs. Benzol wird wie oben beschrieben mit einer Lösung von CH₂N₂ in trockenem Diäthyläther umgesetzt. Im Verlauf des Zutropfens tritt eine Trennung in zwei flüssige Phasen ein. Aus der spezifisch schwereren Schicht, die aus **2 b** und **2 c** besteht, werden durch

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. BLASCHETTE im Institut f. Anorgan. Chemie d. Universität, D-3300 Braunschweig, Postfach (TU) 7050.

¹ A. BLASCHETTE, Z. Naturforsch. **24 b**, 1485 [1969].² A. V. KIRSANOV u. J. M. ZOLOTOV, Ž. obšč. Chim. [UdSSR] **22**, 2038 [1952].³ A. K. KIRSANOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. **1950**, 426.⁴ B. HELFERICH u. H. GRÜNERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1131 [1940].⁵ A. V. KIRSANOV u. J. M. ZOLOTOV, Ž. obšč. Chim. [UdSSR] **21**, 642 [1951].⁶ F. ARNDT u. H. SCHOLZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1012 [1933].⁷ R. APPEL, M. BECKE-GOEHING, G. EISENHÄUER u. J. HARTENSTEIN, Chem. Ber. **95**, 625 [1962].⁸ F. KLAGES u. H. MEURESCH, Chem. Ber. **85**, 863 [1952].⁹ R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439 [1955].

dreimalige Fraktionierung über eine Widmer-Kolonne etwa 80 g (55%) reines **2c** isoliert. Farblose Flüssigkeit (Schmp. $-2,0^{\circ}\text{C}$; Sdp._{0,2} $72,0^{\circ}\text{C}$; n_D^{20} 1,4621; D_4^{20} 1,1961); weitere Eigenschaften wie bei **2b**.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}_2$ (242,10)

Ber. C 9,92 H 2,08 Cl 29,30 N 5,78 S 26,49,
Gef. C 9,5 H 2,0 Cl 29,2 N 5,7 S 26,4.

Mol.-Gew. gef. 225 (krystallinisch in C_6H_6). ^1H -NMR-Spektrum (in C_6H_6): Triplet der CH_3 -Protonen bei τ 8,69, Quadruplett der CH_2 -Protonen bei τ 6,13. Im IR-Spektrum tritt $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bei $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bei $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ auf.

N-Isopropyl-bis-(chloresulfonyl)-imid (**2d**)

Eine Lösung von 57,5 g (0,269 Mol) **2a** in 100 ml abs. Benzol wurde wie oben mit CH_2N_2 in Diisopropyläther umgesetzt. Aus dem nach Abziehen der Solventien verbleibenden Rohprodukt konnten erst nach viermaliger Fraktionierung 2,3 g reines **2d** erhalten werden. Farblose Flüssigkeit (Sdp._{0,2} $71,0^{\circ}\text{C}$; n_D^{20} 1,4757).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}_2$ (256,13)

Ber. C 14,07 H 2,75 Cl 27,68 N 5,47 S 25,04,
Gef. C 13,9 H 2,7 Cl 27,5 N 5,4 S 24,9.

Mol.-Gew. gef. 241 (kryoskopisch in C_6H_6). ^1H -NMR-Spektrum (in C_6H_6): Dublett der CH_3 -Protonen bei τ 8,67, Septett des CH-Protons bei τ 6,20 (Intensitätsverhältnis 6 : 1). IR-Spektrum: $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ bei $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ bei $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$.

Strahlenchemie von Alkoholen XIV *

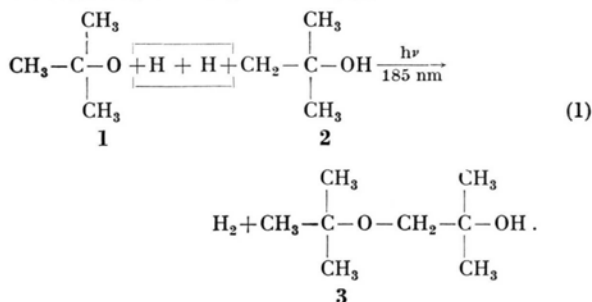
Intermolekulare Wasserstoffeliminierung bei der UV-Photolyse von tert.-Butanol

D. SÄNGER ** und C. VON SONNTAG

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 25 b, 1491—1492 [1970]; eingeg. am 1. September 1970)

Bei der UV-Photolyse ($\lambda = 185\text{ nm}$) von tert.-Butanol wurden 16 Produkte identifiziert und ihre Quantenausbeuten bestimmt¹. Der Äther 1-tert.-Butoxy-2-methylpropanol-(2) (**3**) ist von besonderem Interesse, da er über eine bisher noch nicht beobachtete photochemische Reaktion entsteht. In dieser wird aus zwei direkt benachbarten tert.-Butanolmolekülen ein Molekül Wasserstoff abgespalten, während gleichzeitig die Äther-Bindung geknüpft wird [Reaktion(1)].



Radikale als Vorläufer von **3** können durch folgende experimentelle Befunde ausgeschlossen werden:

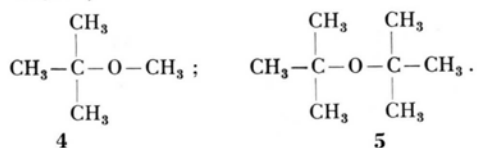
1. Durch Radikalfänger wie O_2 , Naphthalin, Benzophenon und Isopropanol werden die Ausbeuten aller

Sonderdruckanforderungen an Doz. C. v. SONNTAG, M.P.I. f. Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, D-4330 Mülheim/Ruhr.

* Teil XIII: H. J. VAN DER LINDE u. C. VON SONNTAG, Photochem. Photobiol., im Druck.

Produkte, die die Struktureinheit **2** (2-Methyl-2-hydroxypropyl-) haben, stark erniedrigt. Nur die Quantenausbeute von **3** bleibt unbeeinflusst.

2. Bei der Photolyse von tert.-Butanol entstehen mit hohen Quantenausbeuten Methyl- und tert.-Butylradikale. Beim Auftreten freier tert.-Butoxyradikale (Struktureinheit **1**) sollten Methyl- und tert.-Butylradikale mit den tert.-Butoxyradikalen zu Methyl-tert.-butyläther (**4**) und Di-tert.-butyläther (**5**) reagieren. Beide Äther ließen sich nicht nachweisen ($\phi < 0,001$).



3. Der bei der Photolyse von am Sauerstoff deuterierten tert.-Butanol entstehende Wasserstoff besteht zu 95% aus HD. Eine Materialbilanz zeigt, daß der Wasserstoff ($\phi = 0,11$) zusammen mit nur zwei anderen Produkten gebildet wird: Isobutenoxid ($\phi = 0,08$) und **3** ($\phi = 0,03$).

Isobutenoxid entsteht über eine intramolekulare Wasserstoffabspaltungs-Reaktion^{1,2}. Freie H^{\cdot} -Radikale treten nicht auf¹. Da Radikale als Vorläufer von **3** ausgeschlossen werden konnten, muß **3** über einen anderen Prozeß entstehen. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um die Reaktion eines elektronisch angeregten tert.-Butanolmoleküls mit einem anderen direkt benachbarten tert.-Butanolmolekül handelt. Während der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des einen tert.-Butanolmoleküls zusammen mit einem Wasserstoff einer Methylgruppe des anderen tert.-Butanolmoleküls als mole-

** Derzeitige Adresse: Badische Anilin und Sodafabriken AG Ludwigshafen/Rhein.

¹ D. SÄNGER u. C. VON SONNTAG, Tetrahedron [London], im Druck.

² C. VON SONNTAG u. D. SÄNGER, Tetrahedron Letters [London] 1968, 4515.

kularer Wasserstoff eliminiert wird, wird gleichzeitig die neue C—O-Bindung geknüpft. Dieser intermolekulare Prozeß hat sein intramolekulares Analogon. Bei der Epoxidbildung^{1,2} wird ebenfalls ein Wasserstoff der Hydroxylgruppe zusammen mit einem Wasserstoff einer Methylgruppe (des gleichen Moleküls) als molekularer Wasserstoff eliminiert, während gleichzeitig die neue C—O-Bindung sich ausbildet^{1,2}.

Wenn für die Bildung von **3** zwei direkt benachbarte tert.-Butanolmoleküle nötig sind, sollte bei Zusatz von Verdünnungsmitteln die Quantenausbeute von **3** abnehmen. Dabei ist zu erwarten, daß $\sqrt{\Phi(3)}$ in erster Näherung linear mit dem vom Verdünnungsmittel eingenommenen Volumen abnimmt. Eine Auftragung dieser Art zeigt Abb. 1.

Für die Verdünnungsmittel Wasser, Isopropanol und *n*-Hexan ist die oben genannte Beziehung erfüllt. Korrekturen für eine Lichtabsorption durch das Verdünnungsmittel mußten nur beim Isopropanol ($\epsilon_{185\text{ nm}} = 30$) angebracht werden. Bei Mischungen mit Wasser ($\epsilon_{185\text{ nm}} = 0,036^3$) oder *n*-Hexan ($\epsilon_{185\text{ nm}} = 0,5$) wird über weite Mischungsbereiche das Licht fast ausschließlich vom tert.-Butanol ($\epsilon_{185\text{ nm}} = 90$) absorbiert.

Das analoge Verhalten von Wasser (kein Radikalfänger), *n*-Hexan und Isopropanol (gute Radikalfänger) legt nochmals nahe, daß für die Bildung von **3**

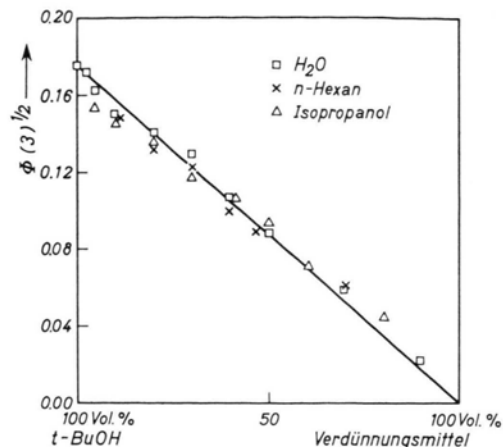


Abb. 1. UV-Photolyse ($\lambda = 185\text{ nm}$) von flüssigem tert.-Butanol. Quadratwurzel der Quantenausbeute von 1-tert.-Butoxy-2-methyl-propanol-(2) (**3**) in Abhängigkeit von dem durch das Verdünnungsmittel (\square Wasser, \triangle Isopropanol, \times *n*-Hexan) eingenommenen Volumen.

tatsächlich ein Prozeß zugrunde liegen muß, bei dem radikalische Zwischenprodukte nicht auftreten.

³ F. S. DAINTON u. P. FOWLES, Proc. Roy. Soc. [London] **287**, 295 [1965].

Über die Existenz einer Blut-Nerven-Schranke

MANFRED VON ARDENNE

Forschungsinstitut Manfred von Ardenne,
Dresden-Weißer Hirsch

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1492—1493 [1970]; eingeg. am 24. August 1970)

Beim Gehirn des Menschen beträgt bekanntlich der Anteil der aeroben Glykolyse am Glucosestoffwechsel 8 bis 9 Prozent¹. Durch das Bestehen der Blut-Hirn-Schranke (BHS)² wird in weiten Grenzen unabhängig von der Glucosekonzentration im Blutkreislauf die Glucosekonzentration im Hirngewebe auf etwa $c_{Gk(H)} \approx 6\text{ mg.}\%$ ³ und die Übersäuerung des Hirngewebes auf $\text{pH} \approx 7,05$ gehalten⁴. Beim Zusammenbrechen der BHS (Beispiel Narkosetod und Tod im hyperglykämischen Koma) tritt eine sehr schnelle Abnahme des Gehirn-pH bis auf Werte um 6 ein, bei dem die lysosomale Kettenreaktion der Zellschädigung⁵ ausge-

löst wird und im Laufe weniger min der Tod eintritt⁶.

Auch Nervenzellen besitzen einen erheblichen Anteil aerober Glykolyse am Glucosestoffwechsel, der in vivo in den Nervenfasern zu einem auf etwa 6,8 bis 7 erniedrigten pH-Wert (unerregter Zustand) führt⁷. Aus Versuchen an etwa 30 Probanden mit dem Krebs-Mehrschritt-Therapie-Prozeß⁸, bei dem u. a. die Glucosekonzentration im Blutkreislauf über etwa 360 min auf 400 mg-% erhöht wird, ergab sich der experimentelle Hinweis, daß auch für die peripheren Nerven die Einregelung der Glucosekonzentration auf einen konstanten, von der Blutglucose-Konzentration in weiten Grenzen unabhängigen Wert stattfinden muß. Das Bestehen einer den Glucosedurchtritt limitierenden Blut-Nerven-Schranke (BNS) zeigt sich experimentell dadurch, daß bei keinem der Probandenversuche Nervenschädigungen oder auch nur Nervenschmerzen auftraten. Aus diesem Befund geht wegen der Übersäuerungs-Empfindlichkeit

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. h. c. M. v. ARDENNE, Forschungs-Institut, X-8051 Dresden-Weißer-Hirsch, Zeppelinstr. 7.

¹ U. GOTTSTEIN u. A. BERNSMEIER, Klin. Wschr. **41**, 943 [1963].

² G. QUADBECK, Hippokrates **38**, 45 [1967].

³ K. F. GEY, Biochem. J. **64**, 145 [1956].

⁴ M. VON ARDENNE u. P. G. REITNAUER, Klin. Wschr. **48**, 658 [1970].

* Abb. 1 s. Tafel S. 1494 a.

⁵ M. VON ARDENNE, Naturwissenschaften **57**, 43 [1970].

⁶ M. VON ARDENNE, P. G. REITNAUER u. K. ROHDE, Dtsch. Gesundheitswes. **25**, 1677 [1970].

⁷ J. SEGAL, Die Erregbarkeit der lebenden Materie. Verlag Fischer, Jena 1958.

⁸ M. VON ARDENNE, H. U. RÖHNER, W. BRAUN, W. BUCHHOLZ, J. BARTH, H. SCHMORANZER, H. HARTMANN, D. KIPPING, R. LUDEWIG, H. NITZSCHNER u. H. STANDAUF, Dtsch. Gesundheitswes. **25**, 333 [1970].

der Nerven⁹ hervor, daß selbst bei 360 min anhaltender Vervierfachung der Glucosekonzentration im Blutkreislauf keine wesentliche zusätzliche Abnahme des Nerven-pH-Wertes stattfindet. —

Der *Aufbau der BNS* ergibt sich aus neueren Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Gewebeforschung*,¹⁰ hauptsächlich als *Umhüllung der Nervenfasern durch viellagige (Myelinscheide der größeren Fasern), oder weniglagige Wicklung der Plasmamembran der Schwannschen Zellen*.

In diesem Zusammenhang sei erinnert an folgende vor einem Jahrzehnt abgefaßte Formulierung in l. c.¹¹: „Die Nervenzellen sind . . . in den peripheren Ganglien von Hüllzellen umgeben, deren Aufgabe nicht geklärt ist. Es kann nur vermutet werden, daß sie eine Funktion als ernärende und modulierende Zellen haben“. Das Wissen um die Existenz der BNS sowie die Erforschung ihrer Beeinflussungs- und Schä-

digungsmöglichkeiten sollten zu neuen Aspekten bei Aufklärung und Therapie der Krankheiten des peripheren Nervensystems führen. *Die bei Verletzung der BNS eintretende tiefe Übersäuerung der Nerven (pH \approx 6) dürfte den Hauptbeitrag zum Primärvorgang bei der Auslösung von Schmerzreizen darstellen**. — Aus diesen Überlegungen folgt, daß die *Stärke der Schmerzempfindung und die Höhe der Glucosekonzentration im Blutkreislauf miteinander korrelieren*, ein bei Diabetikern bekannter experimenteller Befund. pH- und Glucosekonzentrations-Bestimmungen an peripheren Nerven als Funktion der Blutglucose-Konzentration sind **eingeleitet**.

Die Durchführung dieser Arbeit erfolgte im Auftrag und mit Unterstützung des Ministeriums für Gesundheitswesen der DDR, Berlin, im Rahmen des Komplexthemas Krebs-Mehrschritt-Therapie (Thementräger Forschungsinstitut M. von Ardenne).

⁹ Zum Beispiel E. GOETZE, Lehrbuch der pathologischen Physiologie, Verlag Fischer, Jena 1964, S. 779.

¹⁰ K. R. PORTER u. M. A. BONNEVILLE, Einführung in die Feinstruktur von Zellen und Geweben. Springer-Verlag, Heidelberg 1965. Tafel 29 und 30 (Elektronenmikroskopische Feinstruktur des Umwicklungssystems der peripheren Nervenfasern).

¹¹ H. REIN u. M. SCHNEIDER, Einführung in die Physiologie des Menschen. Springer-Verlag, Heidelberg 1960, S. 423.

* In diesem Zusammenhang sei an die Zunahme des Zahnschmerzes durch „Süßigkeiten“ erinnert (Deutung: Teilerstörung der BNS — pH-Abnahme im Nerven — lokal erhöhtes Kohlenhydratangebot — weiterer Glykolyseanstieg — weitere pH-Abnahme — Schmerzzunahme — mögliche osmotische Einflüsse vernachlässigt).

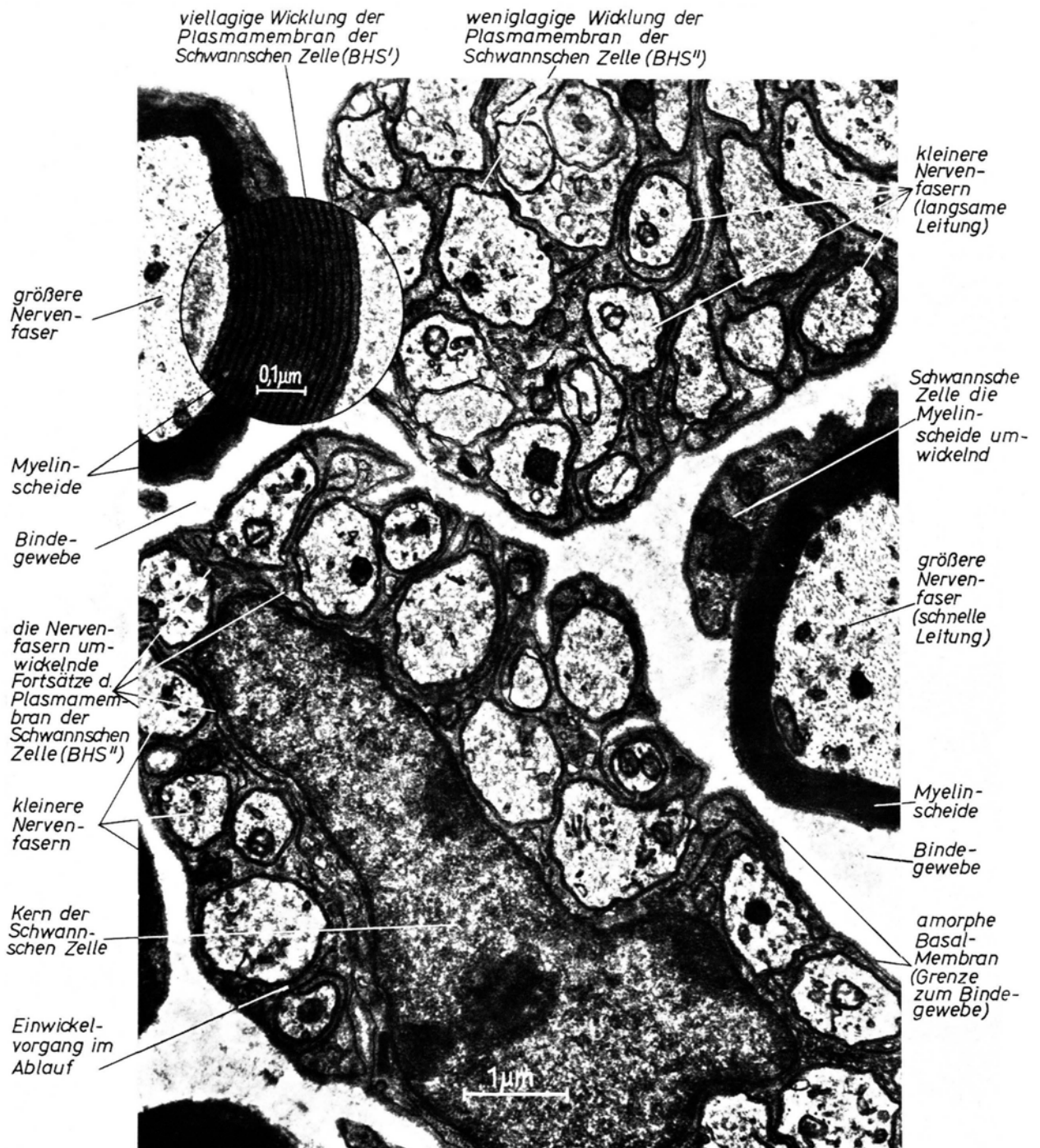


Abb. 1. Die Blut-Nerven-Schranke (BNS) im elektronenmikroskopischen Bild *.

* Aufnahme: K. R. PORTER u. M. A. BONNEVILLE: Einführung in die Feinstruktur von Zellen und Geweben. Springer-Verlag, Heidelberg 1965, Tafel 29 und 30 (Objekt: Haut der Laboratoriumsmaus, OsO₄-Färbung).