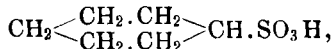


488. W. Borsche und W. Lange:
 Ueber Hexahydrobenzol-sulfosäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

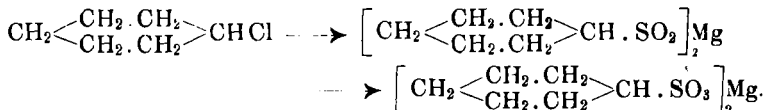
(Eingegangen am 4. August 1905.)

Hr. O. Aschan hat vor kurzem im »Finnischen Chemikerverein« über Versuche, Sulfoderivate der Cycloparaffine zu gewinnen, berichtet¹⁾, die jedoch bisher zu keinem positiven Ergebniss geführt haben. Uns ist es schon vor einiger Zeit gelungen, eine bequeme, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung dieser Verbindungen auszuarbeiten. Wir wollen im Folgenden kurz über Darstellung und Eigenschaften der einfachsten hydroaromatischen Sulfosäure, der Hexahydrobenzol-sulfosäure,



berichten und hoffen, uns dadurch die ungestörte Vollendung unserer Untersuchung, die sich auf eine Anzahl weiterer Verbindungen der Penta-, Hexa- und Hepta-Methylenreihe bezieht, zu ermöglichen.

Unser Verfahren zur Darstellung der Cycloparaffin-sulfosäuren besteht in der Oxydation der Cycloparaffin-sulfinsäuren, resp. ihrer Salze, die ihrerseits leicht aus den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden durch Schwefligsäureanhydrid erhalten werden können:



Letztere Reaction, die Darstellung der Sulfinsäuren mit Hilfe der Grignard'schen Reaction, ist zuerst von Grignard selbst²⁾ flüchtig beschrieben und später von Rosenheim und Singer³⁾ zur Bereitung verschiedener Sulfinsäuren benutzt worden.

Als Ausgangsmaterial für unsere Studien über die Hexahydrobenzolsulfosäure diente uns das

Hexahydrobenzolsulfosaure Kalium, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_3 \text{K}$, das man sich ohne Schwierigkeit auf folgendem Wege verschaffen kann: 6 g angeätzter Magnesiumpähne werden mit einer Lösung von 30 g *R*-Hexylchlorid in 100 ccm Aether übergossen und auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis alles Magnesium gelöst ist. Dann wird mit weiteren 100 ccm Aether verdünnt und unter guter Kühlung ein lebhafter Strom von trockenem Schwefeldioxyd eingeleitet. Wenn

¹⁾ Chemikerzeitung 29, 747 [1905].

²⁾ Ann. chim. phys. [7] 24, 457 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 37, 2152 [1904].

die Abscheidung des Reactionproductes beendet ist, zerlegt man es mit Eiswasser, hebt die ätherische Schicht, die den grössten Theil der neutralen Nebenproducte der Reaction enthält, ab, schüttelt noch einige Male mit Aether durch, um sie möglichst vollständig zu entfernen, und engt die restirende, wässrige Lösung von hexahydrobenzolsulfinsaurem Magnesium auf dem Wasserbade ein. Wenn sie hinreichend concentrirt ist, lässt man erkalten, das Salz scheidet sich dann in weissen Krystallkrusten ab. Da es nicht besonders krystallisationsfähig ist, sich auch bei wiederholtem Lösen in heissem Wasser allmählich zersetzt, haben wir es nicht näher untersucht, sondern sogleich weiter verarbeitet.

Das rohe sulfinsaure Magnesium wird unter vorsichtigem Erwärmen in Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer kalt gesättigten Permanganat-Lösung oxydirt. Man kocht auf, filtrirt siedendheiss vom Braunstein ab, entfernt etwa noch vorhandenes Magnesium durch Zusatz von Kaliumcarbonatlösung und dampft ein, bis die Abscheidung farbloser Krystallnadeln [Di-*R*-hexylsulfon, $(C_6H_{11})_2SO_2$, siehe weiter unten] beginnt. Sie werden nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt. Aus dem Filtrat gewinnt man durch weitere Concentration einen grossen Theil des hexahydrobenzolsulfosauren Kaliums ohne weiteres frei von anorganischen Beimengungen; der Rest wird aus den Abdampfrückständen der Mutterlaugen durch Extraction mit absolutem Alkohol isolirt.

Hexahydrobenzol-sulfosaures Kalium scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in wasserhellen, wohl ausgebildeten Krystallen von beträchtlicher Grösse ab. Aus heissem Alkohol, von dem es ebenfalls leicht aufgenommen wird, erhält man es in glänzenden Blättchen, die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

0.2048 g Sbst.: 0.2678 g CO_2 . 0.1049 g H_2O . — 0.2040 g Sbst.: 0.0867 g $SO_4 K_2$.

$C_6H_{11}O_3SK$. Ber. C 35.59, H 5.48, K 19.35.

Gef. » 35.66, » 5.73, » 19.09.

Zur Darstellung der freien Sulfosäure und einiger zu ihrer Charakterisirung geeigneter Derivate führten wir das *R*-hexansulfosaure Kalium zunächst in *R*-Hexansulfochlorid, $C_6H_{11}.SO_2Cl$, über. Wenn man das trockne, fein gepulverte Salz in einem Kölbchen mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid zusammenbringt und umschüttelt, so verflüssigt sich das Gemisch unter beträchtlicher Erwärmung. Man mässigt die Reaction zunächst, indem man mit Eis kühlt, erhitzt aber schliesslich zu ihrer Vollendung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und giesst nach dem Erkalten in Eiswasser. Dabei scheidet sich das Chlorid als schweres Oel ab, das

mit Aether aufgenommen und über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet wird.

Hexahydrobenzol-sulfochlorid ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, dessen Dämpfe die Augenschleimhäute stark reizen. Kleine Mengen davon können durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt werden (Sdp_{15} . 127—128°), bei längerem Sieden scheint es sich jedoch allmählich zu zersetzen.

0.3044 g Sbst.: 0.2339 g AgCl.

$C_6H_{11}O_2S$ Cl. Ber. Cl 19.42. Gef. Cl 19.00.

Durch Wasser wird das Sulfochlorid auch in der Wärme nur langsam angegriffen, doch konnten wir es durch mehrtägiges Digeriren mit der zehnfachen Menge fast vollständig in Lösung bringen. Beim Eindampfen derselben blieb die Hexahydrobenzol-sulfosäure als dunkelgefärbtes Oel zurück, das, im Exsiccator erkaltend, krystallinisch erstarrte. Es wurde durch Aufstreichen auf Thon von schmierigen Verunreinigungen befreit und durch Umlösen aus wenig absolutem Alkohol als fast weisse, sehr hygroskopische Krystallmasse (Schmp. 90—92°) erhalten.

0.2134 g Sbst.: 0.2973 g SO_4Ba .

$C_6H_{12}O_3S$. Ber. S 19.53. Gef. S 19.13.

Wenn man das Chlorid in absolutem Alkohol mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin zusammenbringt und eindampft, hinterbleibt ein Gemenge von Anilinchlorhydrat und *R*-Hexan-sulfanilid, aus dem Letzteres durch Aether leicht extrahirt werden kann. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, flachen Nadeln, Schmp. 87°.

0.1782 g Sbst.: 9.6 ccm N (27°, 753 mm).

$C_{12}H_{17}O_2NS$. Ber. N 5.87. Gef. N 5.89.

R-Hexan-sulfosäureäthylester endlich wurde erhalten, indem 9.1 g Sulfochlorid mit einer Lösung von 1.15 g Natrium in 20 ccm Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Die erkaltete Flüssigkeit schied beim Verdünnen mit Wasser den Ester als farb- und fast geruchloses Oel ab, das mit Aether aufgenommen, getrocknet und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt wurde. Sdp_{18} . 150—151°. Bei gewöhnlichem Druck zum Sieden erhitzt, zersetzt sich der Ester in kürzester Zeit vollständig.

0.1682 g Sbst.: 0.3051 g CO_2 , 0.1216 g H_2O . — 0.1527 g Sbst.: 0.1830 g SO_4Ba .

$C_8H_{16}O_3S$. Ber. C 49.95, H 8.39, S 16.68.

Gef. » 49.47, » 8.09, » 16.46.

Lässt man Hexahydrobenzolsulfochlorid in eine auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von Zinn und concentrirter Salzsäure eintropfen, so entsteht in leidlicher Ausbeute Hexahydro-thiophenol, $C_6H_{11}SH$, der einfachste Repräsentant der bisher ebenfalls unbe-

kannten hydroaromatischen Mercaptane. Ueber die Eigenschaften dieses interessanten Körpers, den wir auch noch auf verschiedenen anderen Wegen erhielten, werden wir demnächst ausführlicher berichten.

Wie wir bereits oben erwähnten, bilden sich bei der Darstellung des hexahydrobenzolsulfinsauren Magnesiums aus Chlor-*R*-hexan wasserunlösliche, ölige Nebenproducte, und zwar bei der Verarbeitung von 120 g $C_6H_{11}Cl$ so viel, dass eine nähere Untersuchung derselben möglich war. Durch wiederholte fractionirte Destillation liessen sich daraus 8 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 234—235° isoliren, die bei der Analyse auf die Formel $C_{12}H_{22}$ stimmende Zahlen ergab:

0.1537 g Sbst.: 0.4872 g CO_2 , 0.1841 g H_2O .

$C_{12}H_{22}$. Ber. C 86.66, H 13.34.

Gef. » 86.45, » 13.40.

Es lag also Di-*R*-hexyl (»Dodekahydrodiphenyl«) vor, das bereits von Kursanoff aus *R*-Hexyljodid und Natrium gewonnen worden ist¹⁾.

Di-*R*-hexylsulfon, $C_6H_{11}.SO_2.C_6H_{11}$, dessen Auftreten wir bei der Ueberführung der hexylsulfon-saures Magnesium beobachteten, verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Oxydation von Di-*R*-hexylsulfoxyd, $(C_6H_{11})_2SO$. Letzteres ist zwar von uns bisher nicht isolirt worden, dürfte aber bei der Einwirkung von Schwefligsäure auf $C_6H_{11}MgCl$ in derselben Weise gebildet werden wie das Diphenylsulfoxyd, das Rosenheim und Singer neben benzolsulfinsaurem Magnesium aus Schwefligsäureanhydrid und Phenylmagnesiumbromid erhielten. Das Sulfon ist sehr schwer löslich in heissem Wasser (1 g braucht etwa 500 ccm davon) und krystallisirt in weissen, bei 132—132.5° schmelzenden Nadeln.

0.1330 g Sbst.: 0.3940 g CO_2 , 0.1189 g H_2O . — 0.1728 g Sbst.: 0.1748 g SO_4Ba .

$C_{12}H_{22}O_2S$. Ber. C 62.55, H 9.63, S 13.93.

Gef. » 62.34, » 10.00, » 13.89.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1902, I, 1278.