

173. Zenjiro Kitasato und Chuzaburo Sone: Über die Reaktion von sek. 1.2-Glykolen mit Thionylchlorid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Kitasato-Institutes in Tokio.]

(Eingegangen am 19. Februar 1931.)

Im Laufe einer Untersuchung über die Struktur eines neuen Saponins nahmen wir die eigenartige Erscheinung wahr, daß das durch Einwirkung von Thionylchlorid auf dasselbe erhaltene Reaktionsprodukt Schwefel enthielt. Da verschiedene Gründe, auf die wir hier nicht eingehen, dafür sprechen, daß in der zur Umsetzung gebrachten Substanz — es handelte sich um das Mukurosin¹⁾, welches wir aus einem neuen kristallinen Saponin, Mukurosin, aus der Fruchtschale von Sapindus Mukurossi²⁾ gewonnen haben — benachbarte sekundär-alkoholische Hydroxylgruppen vorkommen, gingen wir jener Beobachtung nach und ließen auch Schleimsäure-äthylester, Hydro-benzoin, sowie Mannit mit Thionylchlorid reagieren. Der Erfolg war derselbe wie bei dem Mukurosin. In guter Ausbeute erhielten wir Reaktionsprodukte, bei welchen, wie die Analyse zeigt, die beiden Wasserstoffatome aus den benachbarten sek.-alkohol. Hydroxylgruppen unter Bildung von HCl verloren gingen und eine Gruppe SO anstatt ihrer eingeführt wurde.

Die Bildung von Sulfiten (Thionylverbindungen) bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Hydroxylverbindungen ist schon vielfach untersucht worden. Den Ester des Phenols hat M. M. Richter³⁾, cyclische Ester aus Phenolen mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen, z. B. aus Brenzcatechin, haben Anschütz und Posth⁴⁾ bzw. A. Green⁵⁾ beschrieben. Ferner haben Carius⁶⁾, Arbusow⁷⁾, G. Darzens⁸⁾ und P. H. Frankland⁹⁾ die Reaktion an echten Alkoholen, z. B. Äthylalkohol und Milchsäure, studiert. Es liegen jedoch, abgesehen vom Weinsäure-ester (Schiller¹⁰⁾ und Styracit (Y. Asahina¹¹⁾), nur wenige Angaben über cyclische Sulfiten aus di-sekundären Glykolen der 1.2-Reihe vor. Das Verhalten mehrwertiger Alkohole, besonders solcher mit benachbarten primär-alkoholischen Hydroxylgruppen, hat R. Majima¹²⁾ vor einigen Jahren genauer erforscht.

Wir haben nun die Reaktion zwischen Thionylchlorid und einigen Verbindungen mit zwei benachbarten sek.-alkohol. Hydroxylgruppen

¹⁾ Näheres hierüber wird demnächst veröffentlicht werden.

²⁾ Y. Asahina hat früher aus derselben Pflanze ein anderes, nicht kristallisierendes Saponin, das Mukuroji-Saponin (Sapindus-Saponin) isoliert: vergl. Journ. Pharm. Soc. Japan **36**, 303 [1916] (japanisch). ³⁾ B. **49**, 2339 [1916].

⁴⁾ Anschütz u. Posth, B. **27**, 2752 [1894]; A. Green, Journ. chem. Soc. London **1927**, 501.

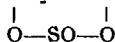
⁵⁾ A. Green, Journ. chem. Soc. London **125**, 1450 [1924], **1926**, 2198, **1927**, 557.

⁶⁾ Carius, A. **111**, 94 [1859]. ⁷⁾ Arbusow, C. **1909**, II 684.

⁸⁾ G. Darzens, Chem.-Ztg. **35**, 634 [1911].

⁹⁾ P. H. Frankland u. W. E. Garner, Journ. chem. Soc. London **105**, 1101 [1914].

¹⁰⁾ B. **42**, 2017 [1919]; R. Majima u. H. Simanuki (vergl. ¹²⁾) haben diese Reaktion auch bei Stoffen mit benachbarten primär-alkoholischen Hydroxylgruppen (z. B. Glykol-sulfit, CH₂—CH₂, aus Glykol usw.) festgestellt; W. Wohl und K. Moers

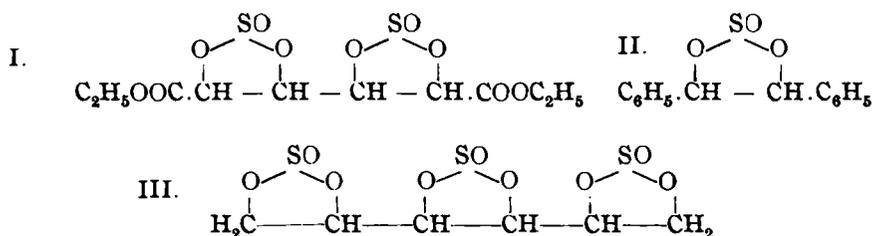


(Dissertat. Berlin, 1907) beobachteten sie beim Glycerin-acetat.

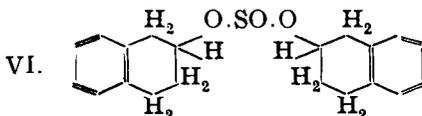
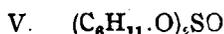
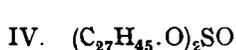
¹¹⁾ B. **45**, 2368 [1912].

¹²⁾ Proc. Imp. Acad. Japan **2**, 544 [1926].

untersucht und konnten die Verbindungen I, II und III aus Schleimsäure-äthylester, Hydro-benzoin und Mannit leicht erhalten. Eine



der oben beschriebenen analoge Reaktion findet auch bei primären und sek. Alkoholen, welche nur eine Hydroxylgruppe tragen, statt; hierbei entstehen wie bekannt, aus je 2 Mol. der Alkohole und 1 Mol. Thionylchlorid schwefel-haltige Ester; dagegen wird in tert. Alkoholen¹³⁾ das OH durch Chlor ersetzt. Die Reaktion der sek. einwertigen Alkohole mit SOCl_2 haben wir noch um einige Beispiele vermehrt. Zu diesem Zwecke haben wir Cholesterin, Cyclohexanol und *ac.* Tetrahydro- β -naphthol zu unserer Untersuchung herangezogen und aus diesen durch Einwirkung von Thionylchlorid die Reaktionsprodukte IV, V und VI erhalten.



Aus den oben erwähnten Tatsachen läßt sich wohl schließen, daß die Alkohole mit zwei benachbarten primären oder sekundären Hydroxylen bei der Einwirkung von Thionylchlorid einen cyclischen Schwefligsäureester ergeben, die Alkohole mit einem primären oder sekundären Hydroxyl dagegen aus 2 Mol. einen Ester entstehen lassen. Ferner ist noch zu erwähnen, daß nach den Beobachtungen von R. Majima (*loc. cit.*) auch 1.3-Glykole cyclische Ester bilden können, jedoch weniger leicht als die 1.2-Glykole, weil die Bildung eines 6-gliedrigen Ringes schwerer als die eines 5-gliedrigen vor sich geht. Enthält ein Alkohol mehr als 2 Hydroxyle in ungerader Zahl, so entsteht bei der Reaktion ein Monochlor-cyclosulfit, z. B. das α -Monochlorhydrin-sulfit aus Glycerin.

Beschreibung der Versuche.

Thionyl-schleimsäure-äthylester (I).

a) 1 g Schleimsäure-äthylester wird mit überschüssigem Thionylchlorid gekocht, bis alles in Lösung gegangen und die HCl-Entwicklung beendet ist. Nach dem Abfiltrieren wird das Thionylchlorid bei 30° im Vakuum entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die Lösung im Vakuum-Exsiccator verdunstet. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol verwandelt sich die zurückbleibende Masse in farblose Prismen vom Schmp. 119°. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Durch wäßrige Alkalien wird sie beim Kochen verseift.

¹³⁾ J. F. Norris, R. Thomas u. E. M. Brown, B. 48, 2940 [1910].

7.472 mg Sbst.: 9.221 mg CO₂, 2.638 mg H₂O. — 0.1306 g Sbst.: 0.1637 g BaSO₄ (nach Denis-Benedict).

(C₁₀H₁₄O₆)S₂O₂ (358). Ber. C 33.52, H 3.91, S 17.87.
Gef. „ 33.65, „ 3.92, „ 17.21.

b) Zu einer Suspension von 1 g Schleimsäure-äthylester in 50 ccm Benzol + 1.2 g Pyridin werden unter dauerndem Schütteln allmählich 1.1 g Thionylchlorid in 10 ccm Benzol hinzugefügt. Nach 30 Min. wird das vom ausgeschiedenen Pyridin-Hydrochlorid abfiltrierte Benzol im Vakuum abdestilliert. Der krystalline Rückstand liefert beim Umlösen aus Alkohol Prismen vom Schmp. 119⁰, Mischprobe mit (a).

Thionyl-hydrobenzoin (II).

2 g Hydro-benzoin und 3.06 g Pyridin werden in 100 ccm Benzol gelöst und mit 2.3 g Thionylchlorid, gelöst in 20 ccm Benzol, versetzt. Nach 1/2-stdg. Stehen wird das Gemisch von ausgeschiedenem Pyridin-Hydrochlorid abfiltriert. Dann destilliert man das Benzol im Vakuum ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um, aus welchem sich farblose, dünne Prismen vom Schmp. 127—129⁰ in fast quantitativer Ausbeute abscheiden¹⁴⁾.

4.124 mg Sbst.: 9.763 mg CO₂, 1.666 mg H₂O. — 0.1349 g Sbst.: 0.1201 g BaSO₄ (Denis-Benedict). — 10.1 mg Sbst. in 109.7 mg Campher: Δ = 13.3⁰ (nach Rast).

(C₁₄H₁₂O₂)SO (260). Ber. C 64.61, H 4.61, S 12.30, Mol.-Gew. 260.
Gef. „ 64.78, „ 4.41, „ 12.22, „ 277.

Die Substanz ist löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther.

α-Stilben-dichlorid: Wenn man Hydro-benzoin mit Thionylchlorid in Benzol (mit oder ohne Pyridin) reagieren läßt und das Reaktionsgemisch wie beschrieben behandelt, so erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 191⁰ in fast quantitativer Ausbeute. Die Substanz enthielt keinen Schwefel, sondern war chlor-haltig und ließ sich mit α-Stilben-dichlorid¹⁵⁾ identifizieren.

Thionyl-mannit (III)¹⁶⁾.

Man suspendiert 1 g Mannit in 5 ccm Thionylchlorid und kocht ungefähr 16 Stdn. am Rückflußkühler mit Chlorcalcium-Rohr. Nach dieser Zeitdauer erst ist völlige Lösung eingetreten. Nach dem Abfiltrieren vertreibt man das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum, nimmt den dick-ölgigen Rückstand in wenig Chloroform auf und befreit von etwaigen Schmier. Die Lösung wird dann im Vakuum-Exsiccator über Ätzkali verdunstet und der Rückstand einige Male mit absol. Äther gewaschen. So erhält man ein farbloses, dickes Öl, das bei 0⁰ erstarrt. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol und unlöslich in Äther.

0.4774 g Sbst.: 1.0113 g BaSO₄ (nach Denis-Benedict).

(C₆H₈O₆)S₂O₃ (320). Ber. S 30.00. Gef. S 29.09.

¹⁴⁾ G. Darzens (loc. cit.) hat mitgeteilt, daß Thionylchlorid auf aromatische Carbinole (in denen die CH₂-OH-Gruppe direkt an den aromatischen Kern gebunden ist) unter Substitution von OH durch Cl einwirkt. Er gibt ferner an, daß man am besten primäre oder sekundäre Alkohole mit einer tertiären Base (z. B. Pyridin u. a.) mischt, um die ersteren Substanzen durch Thionylchlorid zu chlorieren. Wir konnten inzwischen zeigen, daß die Substanzen des von Darzens angegebenen Typus unter unseren Bedingungen ein Sulfid, aber kein Chlorid entstehen lassen.

¹⁵⁾ A. 168, 74, 198, 131.

¹⁶⁾ vergl. Majima, loc. cit.

Thionyl-di-cholesterin (IV).

2.2 g Cholesterin werden mit 0.677 g Pyridin und 0.51 g Thionylchlorid in 100 ccm Benzol in der beim Hydro-benzoin beschriebenen Weise reagieren gelassen. Das in guter Ausbeute erhaltene Reaktionsprodukt krystallisiert man aus Benzol um. Farblose Prismen vom Schmp. 178°; löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther.

3.786 mg Sbst.: 11.016 mg CO₂, 3.741 mg H₂O. — 0.4047 g Sbst.: 0.1180 g BaSO₄ (nach Denis-Benedict). — 0.0101 g Sbst. in 0.1032 g Campher: Δ = 4.90° (nach Rast).

(C₂₇H₄₆O)₂SO (818). Ber. C 79.21, H 11.00, S 3.91, Mol.-Gew. 818.

Gef. „ 79.35, „ 10.98, „ 4.03, „ 799.

Thionyl-di-cyclohexanol (V).

Man löst 4.9 g Cyclohexanol und 3.9 g Pyridin in 30 ccm Schwefelkohlenstoff und gibt langsam 2.98 g Thionylchlorid in 10 ccm Schwefelkohlenstoff¹⁷⁾ hinzu. Das abgeschiedene Pyridin-Hydrochlorid wird schnell abfiltriert und die Lösung bei 60° (Badtemperatur) destilliert. Der dünnflüssige Rückstand wird von einer geringen Menge Pyridin-Hydrochlorid abfiltriert. Das so erhaltene reine Thionyl-di-cyclohexanol geht unter 12 mm bei 55° als leicht bewegliches Öl über, die Substanz wird aber bei der Destillation etwas zersetzt, sodaß das Destillat unreiner als vor der Destillation zu sein scheint. Sie ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, aber fast unlöslich in Äther. Von Alkali wird sie leicht zu Cyclohexanol und schwefliger Säure verseift.

0.3170 g Sbst.: 0.2991 g BaSO₄ (Denis-Benedict).

(C₆H₁₁O)₂SO (246). Ber. S 13.01. Gef. S 12.96.

Thionyl-di-ac.-tetrahydro-β-naphthol (VI).

4.44 g ac. Tetrahydro-β-naphthol und 2.37 g Pyridin in 100 ccm absol. Äther werden mit 1.79 g Thionylchlorid in 10 ccm absol. Äther vermischt; die weitere Verarbeitung erfolgt wie beim Thionyl-di-cyclohexanol. In dieser Weise wird das Produkt in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es siedet bei etwa 220° und ist leicht löslich in Äther, dagegen schwer löslich in Alkohol. Es zersetzt sich teilweise bei der Destillation und wird leicht durch Luft-Feuchtigkeit zu ac. Tetrahydro-β-naphthol und schwefliger Säure verseift.

0.3309 g Sbst.: 0.2244 g BaSO₄ (Denis-Benedict).

(C₁₀H₁₁O)₂SO (342). Ber. S 9.35. Gef. S 9.31.

¹⁷⁾ vergl. das Phenol-sulfit von M. M. Richter, loc. cit.