

Die Base war in den Alkoholen sehr leicht löslich und fiel mit mäßig viel Wasser nicht aus, erst beim Vertreiben des Alkohols kam sie als Trübung und kristallisierte in der Kälte, besonders mit etwas Ammoniak, in flachen 6-seitigen Prismen. Sie sintert von 65° an, schmilzt gegen 73° und gibt bei 100° H₂O-Dampf ab. In der Trocken-Pistole sintert sie schon bei 40°/15 und darunter. Gleichzeitiger Verlust: 6.35% (40° und 100°).

C₂₃H₃₀O₃N₂ (382). Ber. C 72.25, H 7.85. Gef. C 71.95, H 7.86.

Zur Darstellung des Perchlorats löste man die Base in verd. Essigsäure und versetzte mit wenig *n*-HClO₄. Es kamen derbe rechtwinklige Tafeln und Prismen, die von 220° an sinterten und sich bräunten. Schmp. gegen 260° (unt. Zers.).

Verlust bei 100°/1: 2.3%.

C₂₃H₃₀O₃N₂.HClO₄ (482.5). Ber. C 57.20, H 6.42, (OCH₃) 0.

Gef. „ 56.79, „ 6.37, „ 0.

Aus dem Salz erhielt man mit Ammoniak wieder die Prismen der Base vom Schmp. 73°. Offenbar liegt das Verseifungsprodukt von C₂₄H₃₂O₃N₂ vor.

Hydrierung des isomeren Jodmethylats C₂₃H₂₆O₃N₂.CH₃J³).

Wenn die umlagernde Wirkung von NaOCH₃ ähnlich der Strychninolon-Bildung die Äthergruppe des Strychnins spaltet, sollte das Isomere 2H-Atome mehr verbrauchen, also 6 im ganzen.

1 M.M. des außerordentlich schwer löslichen fein gepulverten Salzes nahm in 100 Tln. Wasser mit 3-mal je 90 PtO₂ unter Erwärmen auf 50—60° 54 ccm Wasserstoff auf, also wenig mehr als 2 Mol. Das Platin enthielt aber noch unverändertes Salz vom Schmp. 293° (Analyse) von dem durch Auskochen mit viel Wasser etwa 1/4 M.M. isoliert wurde. Somit dürften in der Tat 6H-Äquival. verbraucht sein. Das erste Filtrat trübte sich mit Ammoniak und Äther nahm eine Base auf (Lackmus), die aber weder selbst noch als Salz kristallisierte, auch Behandlung mit CH₃J führte nicht weiter.

Bei der Hydrierung des *iso*-Jodids in 50-proz. Essigsäure blieb noch weit mehr Salz ungelöst und unverändert.

106. Hermann Friese und Datschü Djiang: Über die Reaktion von Sulfurylchlorid mit Cyclohexen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Im Verlauf der Arbeiten über die Spaltung des Holzes in die Komponenten¹⁾ trat insbesondere beim Abbau mittels Essigsäureanhydrids-Schwefelsäure als störende Nebenreaktion die Bildung von Sulfoessigsäure ein, die schwierig abzutrennen war. Um diesem Übelstand abzuwehren, wurden die Substitutionsprodukte der Schwefelsäure mit herangezogen; unter anderem gelangte auch Sulfurylchlorid zur Anwendung. Das Verhalten dieser Verbindung wurde zunächst an einfachen ungesättigten Körpern studiert. Von der Schwefelsäure ist bekannt, daß sie sich im Essigsäureanhydrid-

¹⁾ H. Friese, B. 70, 1057 [1937].

Eisessig-Gemisch an aliphatische ungesättigte Verbindungen unter Bildung einer Oxy-sulfonsäure²⁾ anlagert, während Phenol-Derivate kernsulfuriert werden.

Das Sulfurylchlorid dient in der organischen Chemie hauptsächlich als Chlorierungsmittel. So werden mehrkernige Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin, Pyren und Anthracen in ihre Chlor-Derivate³⁾ übergeführt. Benzol und Toluol geben in Gegenwart von Aluminiumchlorid Polychlorverbindungen⁴⁾. W. Steinkopf⁵⁾ führte Phenol mit diesem Reagens in das *o*-Chlor-phenol über, während bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Propylalkohol das *n*-Propyl-schwefelsäurechlorid entstand. In manchen Fällen gelingt es, eine OH-Gruppe mittels Sulfurylchlorids gegen Chlor auszutauschen, wie das Beispiel des Triphenyl-carbinols lehrt⁶⁾. Endlich ist von J. F. Norris⁷⁾ festgestellt worden, daß in Gegenwart geringer Mengen Essigsäure an Tetraphenyl-äthylen mittels Sulfurylchlorids Chlor angelagert wird und über eine Additionsverbindung das Tetraphenyl-äthylen-dichlorid entsteht. Es sind dann noch verschiedene Reaktionen mit dem Säurechlorid ausgeführt worden, die aber mehr spezieller Natur sind und sich nicht mit ungesättigten Verbindungen beschäftigen.

Als Cyclohexen, in Essigsäureanhydrid-Eisessig gelöst, mit Sulfurylchlorid umgesetzt wurde, zeigte es sich, daß sofort eine heftige Wärmeentwicklung auftrat, so daß die Reaktion sehr vorsichtig und unter Kühlung ausgeführt werden mußte. Nach dem Aufarbeiten und Entfernen der sauren Anteile blieb ein Öl zurück, welches fraktioniert wurde. Je nach der angewandten Reaktionstemperatur waren die Ausbeuten der einzelnen Fraktionen verschieden. Bei der Analyse ergab sich, daß die erste Fraktion, die bei 70—80°/12 mm übergang, etwa 21% Essigsäure enthielt, während die nächstfolgende von 80—100° übergehende Fraktion etwa 32% Essigsäure besaß. Der geringe restliche Anteil war auch bei höherer Temperatur nicht zu destillieren. Durch weiteres Fraktionieren ließen sich einige Anteile von Dichlor-cyclohexan abtrennen, während das Hauptprodukt sich nach der Analyse als *o*-Chlor-cyclohexanol-acetat erwies.

Es ist demnach unter gewissen Bedingungen möglich, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf ungesättigte Bindungen Chlorhydrin-acetate darzustellen, denn wie später ausgeführt wird, sind auch andere Körper dieser Reaktion zugänglich. Die Verseifung der Acetylgruppe war mit Alkalien naturgemäß nicht durchzuführen, und auch Schwefelsäure erwies sich als ungeeignet. Die beste Methode ist die Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure. Das freie *o*-Chlor-cyclohexanol liegt in der *cis*- und *trans*-Form vor, es lassen sich Anteile vom Schmp. 29° abtrennen; nach M. Godchot⁸⁾ deutet dieser Wert auf die *trans*-Verbindung hin. Die Zerewitinoff-Bestimmung zeigte ebenfalls die geforderte OH-Gruppe an.

Das *o*-Chlor-cyclohexanol-acetat ist zuerst von A. Kötz⁹⁾ aus dem Chlorhydrin mit Acetylchlorid und Kaliumcarbonat dargestellt worden. Das Chlorhydrin ist bisher entweder durch direkte Anlagerung von unterchloriger

²⁾ H. Friese, B. **64**, 2103 [1931].

³⁾ A. Pongratz, B. **69**, 1292 [1936]; M. A. Iljinski, B. **69**, 1824 [1936].

⁴⁾ O. Silberrad, Journ. chem. Soc. London **127**, 2677 [1925]; Engl. Pat. 193200.

⁵⁾ B. **53**, 1144 [1920]. ⁶⁾ J. F. Norris, B. **43**, 2940 [1910].

⁷⁾ B. **43**, 2944 [1910].

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1451 [1925]; Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 448 [1923]; M. Godchot, M. Mousseron u. R. Granger, Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 748 [1935].

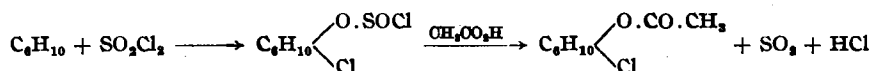
⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **113**, 49 [1925].

Säure¹⁰⁾ oder mit Hilfe von Chlor-harnstoff¹¹⁾ oder Äthyl-hypochlorit und Cyclohexen¹²⁾ erhalten worden.

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Cyclohexen ohne Anwendung eines Lösungsmittels tritt zum größten Teil Verharzung ein, Dichlor-cyclohexan entsteht nur in geringer Menge, und das Chlorhydrin ist kaum nachzuweisen. Mit Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel nimmt nur die Menge des Dichlor-Produktes zu, auch Eisessig allein ist ungeeignet. Cyclohexen und Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, geben in geringer Ausbeute Cyclohexanol-acetat, wie bereits in der Literatur beschrieben. Gelangt Cyclohexan mit Essigsäureanhydrid und Sulfurylchlorid zur Reaktion, so wird neben wenig Monochlor-cyclohexan das Ausgangsmaterial wiedergewonnen, außerdem tritt Verharzung ein.

Es ist noch zu bemerken, daß Essigsäureanhydrid und Sulfurylchlorid, wenn sie zur Reaktion gebracht werden, in der Kälte wenig Chloressigsäure entstehen lassen, in der Wärme bildet sich zum Teil Acetylchlorid.

Der Reaktionsverlauf mit Sulfurylchlorid ist also ein anderer als bei der Einwirkung von Cyclohexen auf Schwefelsäure, denn es entsteht kein Sulfonsäurederivat. Man kann annehmen, daß sich das Sulfurylchlorid an die ungesättigte Bindung des Kohlenwasserstoffes so anlagert, daß zunächst das *o*-Chlor-cyclohexanol-schwefligsäurechlorid entsteht, welches sich in der Essigsäureanhydrid-Eisessig-Lösung sofort zum *o*-Chlor-cyclohexanol-acetat unter Freiwerden von SO₂ und HCl umsetzt.



Es wurde auch tatsächlich festgestellt, daß diese beiden Säuren bereits während der Reaktion frei werden und im Reaktionsmedium gelöst bleiben, und daß nicht etwa die Spaltung des Schwefligsäure-esters bei der Zersetzung mit Wasser stattfindet, denn dann hätte man auch sofort das freie Chlorhydrin erhalten müssen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung

des *o*-Chlor-cyclohexanol-acetates und des Chlorhydrins.

Zu einer auf -10° abgekühlten Lösung von 82 g Cyclohexen in 500 ccm Essigsäureanhydrid (90-proz.) wurden innerhalb von 6 Stdn. unter Rühren und ständiger Kühlung 136 g Sulfurylchlorid in 200 ccm Chloroform hinzugegeben und über Nacht stehen gelassen. Die gelbgefärbte Reaktionslösung wurde zunächst unter verminderten Druck gesetzt, wobei große Mengen von SO₂ und HCl entwichen, dann in die 3- bis 4-fache Menge Eiswasser eingegossen und mit Soda neutralisiert; dabei schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen und noch einmal mit Sodalösung gewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand unter Anwendung einer Widmer-Spirale bei 12 mm fraktioniert.

¹⁰⁾ A. E. Osterberg u. E. C. Kendall, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2616 [1920].

¹¹⁾ A. Detoef, Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 102, 169 [1922].

¹²⁾ St. Goldschmidt, B. **58**, 572 [1925].

1. Fraktion: 60—85°, 32.2 g, 20.78% Essigsäure¹³⁾;

2. Fraktion: 85—100°, 88.0 g, 30.63% Essigsäure.

Der Rückstand von etwa 5 g war dunkel und verharzt.

Durch mehrmaliges Fraktionieren mit der Widmer-Spirale gelang es, das Dichlor-Produkt, welches bei 70—72°/12 mm siedet, vom Chlorhydrin-acetat, Sdp.₁₂ 94—96°, zu trennen.

Die Ausbeute an reinem Acetat betrug bis zu 60% d. Th., sie hing außerordentlich davon ab, daß während der Reaktion keine Temperaturerhöhung stattfand. Als bei einem zweiten Versuch das Sulfurylchlorid bei einer Temperatur von +80° zum Reaktionsgemisch gegeben wurde, entstanden nur 20% der theoretisch möglichen Menge an Chlorhydrin-acetat, während die Menge des gebildeten Dichlor-cyclohexans 50% d. Th. betrug.

Die Analysendaten des Acetates stimmen hinlänglich mit den theoretisch geforderten Werten überein, nur der Kohlenstoffwert erscheint immer etwas zu niedrig.

0.1520 g Sbst.: 0.3013 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.2191 g Sbst.: 0.1836 g AgCl. — 0.2064, 0.1590 g Sbst. verbr. 6.00, 4.55 ccm n/10-NaOH.

C₈H₁₃O₂Cl. Ber. C 54.37, H 7.42, Cl 20.07, CH₃COOH 33.98.

Gef. „ 54.06, „ 7.13, „ 20.73, „ 34.88, 34.34.

Der bei 70—72°/12 mm siedende Anteil erwies sich nach den Analysenwerten als Dichlor-cyclohexan.

Zwecks Verseifung wurde das Acetat in der 5-fachen Menge Methanol gelöst, zum Sieden erhitzt und 4—5 Stdn. lang HCl eingeleitet, dann in Wasser eingegossen und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und bei 12 mm fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging das Chlorhydrin bei 78—80° über. Es war nicht nötig, das reine Acetat zu verseifen, man konnte auch von dem noch dichlor-cyclohexan-haltigen Produkt ausgehen, denn beim Stehenlassen des Verseifungsproduktes im Tiefkühlschrank schied sich das Chlorhydrin krystallin ab, während der Chlorkohlenwasserstoff in Lösung blieb. Die Verseifung ging ohne nennenswerten Substanzverlust vor sich. Das Chlorhydrin war ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Verbindung.

0.1490 g, 4.248 mg Sbst.: 0.2924 g, 8.285 mg CO₂, 0.1074 g, 3.190 mg H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 0.2156 g AgCl. — 0.1140 g Sbst.: 19.35 ccm CH₄ (21°, 750 mm).

C₈H₁₁OCl. Ber. C 53.53, H 8.24, Cl 26.35, OH 12.65.

Gef. „ 53.20, 53.21, „ 8.02, 8.40, „ 26.53, „ 11.88.

Cyclohexen und Essigsäure-anhydrid.

25 g Cyclohexen und 125 ccm Essigsäure-anhydrid wurden 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann 6 Stdn. im Ölbade gekocht, auf Eis gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Es ließen sich 1.7 g Cyclohexanol-acetat nachweisen, welche einen Essigsäurewert von 42.43% besaßen.

0.3564 g Sbst. verbr. 12.6 ccm n/10-NaOH. Ber. 42.25% CH₃CO₂H.

Cyclohexan und Sulfurylchlorid.

In ein Gemisch von 42 g Cyclohexan und 250 ccm Essigsäure-anhydrid wurden unter Eiskühlung 68 g Sulfurylchlorid hinzugegeben und die Reaktionslösung 5 Stdn. bei 50° gehalten, dann in Eis gegossen und neutralisiert. Das ausgeschiedene Öl bestand zum größten Teil aus dem Ausgangsmaterial, es ließen sich nur 10 g Chlor-cyclohexan isolieren, die durch Siedepunkt und Chlorgehalt identifiziert wurden.

0.2019 g Sbst.: 0.2469 g AgCl. Ber. Cl 29.91. Gef. Cl 30.24.

¹³⁾ Die Essigsäurebestimmungen wurden nach der bewährten Methode von K. Freudenberg ausgeführt. Das Hinzufügen einer geringen Menge toluolsulfonsauren Silbers erwies sich als nützlich.