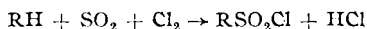


4. Friedrich Asinger, Walter Schmidt und Franz Ebeneder: Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht, I. Mitteil.: Die Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Propan in Tetrachlorkohlenstofflösung.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Ammoniakwerks Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke.]
(Eingegangen am 10. November 1941.)

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe bilden sich bei normaler Temperatur Verbindungen, welche Chlor, Schwefel und Sauerstoff enthalten¹⁾, und die bei der näheren Untersuchung als Sulfonsäurechloride erkannt wurden²⁾. Die Reaktion kann daher summarisch folgendermaßen formuliert werden:



Im einzelnen verläuft sie als typische Kettenreaktion. Bei der Durchführung dieser, im folgenden als „Sulfochlorierung“ bezeichneten, Reaktion entstehen nebenbei Alkylchloride, indem Chlor allein in das Kohlenwasserstoffmolekül eintritt, wobei das Äquivalent an Schwefeldioxyd mit dem abziehenden Chlorwasserstoff verloren geht. Da nun Chlor nicht nur in den unsubstituierten Kohlenwasserstoff, sondern auch in ein bereits gebildetes Sulfochloridmolekül eintritt, andererseits ein schon entstandenes Alkylchlorid auch durch eine Sulfochloridgruppe substituiert werden kann, bilden sich neben den Sulfonsäurechloriden auch Chlorsulfonsäurechloride³⁾. Überraschend ist nun, daß es gelingt, den direkten Eintritt von Chlor weitgehend zurückzudrängen, wenn man den Sulfochlorierungsprozeß bei Gegenwart von kurzwelligem Licht durchführt⁴⁾. Von beiden Konkurrenzreaktionen, Sulfochlorierung bzw. direkter Chlorierung, wird durch die Energiezufuhr in Form des ultravioletten Lichts die erstere wahrscheinlich sehr viel mehr begünstigt als die letztere, so daß diese praktisch völlig in den Hintergrund tritt.

Eine weitere Nebenreaktion besteht in der Bildung von Disulfochloriden, die je nach den Reaktionsbedingungen in kleinerem oder größerem Maßstab stattfindet⁵⁾. Wie bei allen Substitutionsreaktionen ähnlicher Natur, z. B. Halogenierungen, bilden sich die Disubstitutionsprodukte bei Mangel an Kohlenwasserstoff, während bei Anwendung eines Kohlenwasserstoffüberschusses der größtmögliche Prozentsatz an Monosubstitutionsprodukten gebildet wird.

Die Durchführung der Reaktion gestaltet sich bei den bei Normalbedingungen flüssigen Kohlenwasserstoffen sehr einfach⁶⁾. Man leitet in den Kohlenwasserstoff, der sich z. B. in einem Quarzrohr befindet, etwa äquivalente Mengen Chlor und Schwefeldioxyd ein und bestrahlt mit einer Quecksilberdampfampe.

Zweckmäßig wählt man einen geringen molaren Überschuß von Schwefeldioxyd⁷⁾. Bei der Sulfochlorierung von bei Normalverhältnissen gasförmigen

¹⁾ Amer. Pat. 2046090, Reissued 20968 (C. 1937 I, 720).

²⁾ Engl. Pat. 511614, Franz. Pat. 842509 (C. 1939 II, 2712).

³⁾ Vergl. Amer. Pat. 2174507 (C. 1940 I, 315).

⁴⁾ Vergl. Franz. Pat. 842509 (C. 1939 II, 2712).

⁵⁾ Vergl. Amer. Pat. 2174492 (C. 1940 I, 465), Franz. Pat. 842509 (C. 1939 II, 2712).

⁶⁾ Amer. Pat. 2174507 (C. 1940 I, 315).

⁷⁾ Vergl. Amer. Pat. 2202791 (C. 1940 II, 2977).

Kohlenwasserstoffen, wie Methan, Äthan, Propan, *n*- und *iso*-Butan, arbeitet man am besten unter Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel⁵⁾. Die Arbeitsweise gestaltet sich dann so, daß man in einer Quarzröhre Tetrachlorkohlenstoff vorlegt und die Gase unter Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe durch eine Fritte, u. U. unter Kühlung, einleitet. Nach beendeter Reaktion wird der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert, während das Reaktionsprodukt sich im Rückstand befindet⁵⁾.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Reaktionsprodukte der gemeinsamen Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf Propan in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bei Zimmertemperatur unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Nach dem Befreien der nach obiger Reaktionsanordnung durch Einleiten von 2.5 Vol.-Tln. Propan, 1.1 Vol.-Tln. Chlor und 1 Vol.-Tl. Schwefeldioxyd in Tetrachlorkohlenstoff hergestellten Propan-Sulfochlorierungsprodukte vom Tetrachlorkohlenstoff hinterbleibt ein flüssiges Stoffgemisch, aus welchem sich durch Destillation unter vermindertem Druck ein Gemisch aus Propanmonosulfochloriden, Chlor- und Dichlorpropanmonosulfochloriden und wenig höheren Chlorierungsprodukten von Propan herausdestillieren läßt⁵⁾.

Als nichtdestillierbarer Rückstand hinterbleibt ein Propandisulfochlorid, welches nach der Reinigung durch Krystallisation aus Chloroform-Tetragemischen bei 48° schmilzt⁵⁾.

A) Die Propanmonosulfochloride.

Die rohe Propanmonosulfochlorid-Fraktion kann durch nochmalige Rektifikation unter vermindertem Druck gereinigt werden, wobei sich die höheren Chlorierungsprodukte des Propans, soweit sie nicht bereits beim Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs mit diesem abgetrennt wurden, im Vorlauf und die Chlorpropanmonosulfochloride im Rückstand befinden.

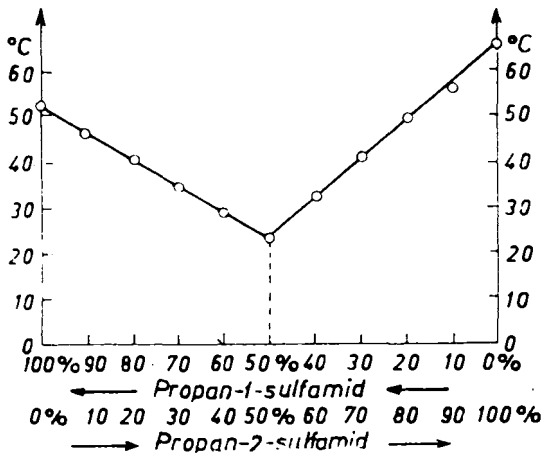
Die Hauptfraktion vom Sdp.₁₅ 72—79° (etwa 75% der beim Sulfochlorierungsprozeß entstehenden schwefelhaltigen Verbindungen) stellt ein Gemisch der beiden möglichen isomeren Propanmonosulfochloride dar, nämlich Propan-1-sulfochlorid und Propan-2-sulfochlorid, welches sich auch durch Feinfraktionierung nicht genau in die beiden reinen Komponenten trennen läßt. Zur Feststellung des Isomerenverhältnisses stellten wir daher die bereits in der Literatur beschriebenen reinen Propanmonosulfochloride dar, führten diese in die Sulfamide über und nahmen durch Bestimmung der Schmelzpunkte von bekannten Gemischen aus Propan-1- bzw. -2-sulfamid das Schmelzdiagramm der beiden Sulfamide auf. Hierauf wurde das Gemisch der isomeren Propansulfochloride unbekannter prozentualer Zusammensetzung quantitativ in das Sulfamidgemisch übergeführt und sein Schmelzpunkt ebenfalls bestimmt.

Aus der Lage des Schmelzpunktes des unbekanntes Propansulfamidgemisches auf der Schmelzpunktskurve des Systems Propan-1-—Propan-2-sulfamid ließ sich dann das Verhältnis der beiden Isomeren feststellen.

In der nachstehenden Tafel sind die Siedepunkte der Propansulfochloride und die Schmelzpunkte der Propansulfamide aufgeführt.

Propan-1-sulfochlorid Sdp.₁₅ 78--79° d₂₀ 1.267 n_D²⁰ 1.452
 Propan-2-sulfochlorid Sdp.₁₅ 74.5° d₂₀ 1.270 n_D²⁰ 1.453
 Gemisch der Propansulfochloride aus der Sulfochlorierung von Propan Sdp.₁₅ 72--79° d₂₀ 1.268 n_D²⁰ 1.452
 Propan-1-sulfamid Schmp. 53.5° } eutektischer Punkt 24°
 Propan-2-sulfamid Schmp. 65.7° }
 Gemisch der Propansulfamide aus dem Sulfochloridgemisch Schmp. 23.8°.

Das Schmelzdiagramm wurde nach der Methode von Rheinboldt aufgenommen⁸⁾ (Abbild.). Wie die graphische Darstellung zeigt, verläuft bei den Propansulfamiden die gegenseitige Schmelzpunktserniedrigung linear bis zu einem Eutektikum, das einer Mischung 1:1 entspricht.



Schmelzdiagramm des Systems Propan-1-sulfamid -- Propan-2-sulfamid

% (1)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
% (2)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	53.5	47.7	42	35	29	24	33	41	50	56.6	65.7

Der Schmelzpunkt des unbekanntes Sulfamidgemisches liegt zufällig beim Eutektikum der beiden reinen Sulfamide, woraus hervorgeht, daß es sich bei den Propanmonosulfochloriden, die durch Sulfochlorierung von Propan unter den oben angegebenen Bedingungen entstanden sind, um ein Gemisch gleicher Teile Propan-1- und Propan-2-sulfochlorid handelt.

Das gleiche Verhältnis der Isomeren stellt sich auch bei den Propanmonochloriden ein, wenn man die direkte Chlorierung von Propan unter den gleichen oder auch anderen Bedingungen durchführt, wie sie für die Sulfochlorierung angewendet wurden. Die eingehendere Behandlung dieser Tatsache soll einer späteren zusammenfassenden Darstellung vorbehalten bleiben.

Die Herstellung der reinen, isomerenfreien Propansulfochloride wurde auf zwei verschiedenen, in neuester Zeit beschriebenen Wegen bewerkstelligt. Nach Sprague und Johnson⁹⁾ setzen sich Alkylisothioharnstoff-hydro-

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [1] 111, 242 [1925].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1348 [1936]; 59, 1837, 2439 [1937]; 61, 176 [1939].

chlorid₂, die man nach dem Verfahren von Wheeler und Bristol¹⁰⁾ durch Erhitzen von Alkylchloriden mit Thioharnstoff in alkoholischer Lösung erhalten kann, beim Behandeln mit Chlor in wäßriger Lösung in guten Ausbeuten zu Sulfochloriden um.

Nach einem zweiten Verfahren behandelt man statt der Alkylisothioharnstoff-hydrochloride die betreffenden Alkylrhodanide mit Chlor in wäßriger Suspension¹¹⁾.

Das letztgenannte Verfahren ist nach unseren Erfahrungen einfacher und glatter durchzuführen und eignet sich auch besser, z. B. für die Herstellung von Disulfochloriden, bei der das Thioharnstoff-Verfahren entweder versagt oder schlechte Ausbeuten liefert.

Die Überführung der Sulfochloride in die Sulfamide geschah durch Eintragen ihrer ätherischen Lösung in überschüssiges flüssiges Ammoniak bei -50° . Besonders bei der Gewinnung des Propansulfamidgemisches aus dem Gemisch der isomeren Propanmonosulfochloride ist es nötig, durch Anwendung eines sehr großen Ammoniaküberschusses und tiefer Temperatur die Bildung von Disulfimiden zu vermeiden.

B) Das Propandisulfochlorid.

Der nach dem Abdestillieren der Propanmonosulfochloride und Chlorpropansulfochloride im Vakuum hinterbliebene Rückstand beginnt allmählich zu kristallisieren und schmilzt nach der Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen bei 48° ⁴⁾. Durch Umkrystallisieren aus anderen Lösungsmitteln, z. B. Benzol-Petroläther, tritt keine Schmelzpunktsteigerung ein. Der Analyse nach stellt das Produkt ein Propandisulfochlorid dar. Die Ausbeute beträgt nach dem oben angegebenen Verhältnis der Reaktionspartner etwa 10% der gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen. Sie kann aber durch Anwendung eines Kohlenwasserstoffunterschusses bei der Sulfochlorierung beträchtlich gesteigert werden. Beide möglichen, nicht geminal substituierten Propandisulfochloride sind in der Literatur beschrieben und schmelzen bei 48° ¹²⁾.

Da, wie Autenrieth und Rudolph¹²⁾ gefunden haben, 1,2-Disulfochloride beim Behandeln mit Alkalien, Ammoniak oder Anilin praktisch quantitativ Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff unter Bildung von ungesättigten Sulfonaten, Sulfamiden bzw. Sulfaniliden abspalten, war ein Nachweis, um welches der beiden isomeren Propandisulfochloride es sich hier handelt, verhältnismäßig einfach. Das durch Sulfochlorierung von Propan gebildete Propandisulfochlorid ergab bei der Behandlung mit Anilin in Benzollösung ohne Abspaltung von Schwefeldioxyd glatt ein Sulfanilid vom Schmp. 130° , welches auch von Autenrieth und Bölli¹²⁾ bzw. von Clutterbuck und Cohen¹²⁾ durch Umsetzung von Trimethylendisulfochlorid mit Anilin erhalten wurde. Es handelt sich also auch hier um reines Propan-1,3-disulfochlorid. Propan-1,3-disulfochlorid wurde von uns auch auf anderem Wege hergestellt.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 440 [1905].

¹¹⁾ Amer. Pat. 2174856 (C. **1940** I, 936); Johnson u. Douglass, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2548 [1939].

¹²⁾ Autenrieth u. Rudolph, B. **34**, 3467 [1901]; Autenrieth u. Bölli, B. **58**, 2144 [1925]; Clutterbuck u. Cohen, Journ. chem. Soc. London **121**, 120 [1922].

Dieses sowie seine Derivate erwiesen sich als identisch mit dem durch Sulfochlorierung von Propan erhältlichen Disulfochlorid und seinen Derivaten.

Für das Fehlen des Propan-1.2-disulfochlorids dürften wohl sterische Effekte verantwortlich sein.

Die Synthese des Propan-1.3-disulfochlorids führten wir ausgehend von 1.3-Dichlorpropan durch. 1.3-Dichlorpropan wurde nach den Angaben von Kharrasch und Brown¹³⁾ durch Chlorierung von *n*-Propylchlorid mit Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Benzoylperoxyd als Katalysator hergestellt.

Die Chlorierung setzte, entgegen den Angaben der Autoren, erst bei Gegenwart von Licht ein. Im völligen Dunkel findet auch bei 12-stdg. Kochen keine Reaktion statt. Nach kurzer Belichtung mit einer Quarzlampe setzt jedoch sofort stürmische Schwefeldioxyd- und Chlorwasserstoff-Entwicklung ein; die Reaktion hält dann auch im diffusen Licht an.

Das 1.3-Dichlorpropan wurde mit Kaliumrhodanid in alkoholischer Lösung zum 1.3-Dithiodano-propan umgesetzt¹⁴⁾ und dieses erstmals durch Einleiten von Chlor in die wäßrige Suspension nahezu quantitativ in das Propan-1.3-disulfochlorid übergeführt.

C) Die Chlorpropansulfochloride.

Das Gemisch der Chlorpropansulfochloride, welches als Rückstand nach der Rektifikation der Propanmonosulfochloride hinterbleibt, ist sehr komplex zusammengesetzt und neigt bei höheren Temperaturen zur Zersetzung unter Chlorwasserstoff-Abspaltung. Das Produkt wurde mit Hilfe einer 75 cm langen Widmer-Kolonne bei 1 mm Druck in einzelne kleine Fraktionen zerlegt, die dann nach den Analysenwerten zu 4 größeren Gruppen zusammengefaßt werden konnten. Im Vorlauf der Destillation findet sich ein anscheinend konstant destillierendes Gemisch aus Propanmonosulfochlorid und Monochlorpropanmonosulfochlorid. Die nächste Fraktion stellt das eigentliche Gemisch der isomeren Monochlorpropanmonosulfochloride dar, während sich hieran ein Gemisch von Chlorpropansulfochlorid und Dichlorpropansulfochlorid anschließt. Der Rückstand besteht der Analyse nach aus Dichlorpropanmonosulfochlorid.

In der nachstehenden Tafel sind die Siedebereiche und Analysenwerte der einzelnen Fraktionen zusammengefaßt. Während der Destillation wurden auch die unter normalen Bedingungen nicht mehr kondensierbaren Gase durch Tiefkühlung aufgefangen. Sie bestanden aus Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Kohlenwasserstoff und Spuren Wasser.

Die Zusammensetzung der bei der Rektifikation erhaltenen Gemische aus Propanmonosulfochlorid und Chlorpropanmonosulfochlorid, bzw. aus Chlorpropanmonosulfochlorid und Dichlorpropanmonosulfochlorid wurden nach der Mischungsregel sowohl aus den gefundenen Chlorwerten als auch aus den Schwefelwerten berechnet und in Prozent des Einsatzproduktes ausgedrückt. Da je nachdem, ob die Chlorwerte oder die Schwefelwerte der Berechnung zugrunde gelegt werden, die Ergebnisse etwas voneinander abweichen, wurde der Mittelwert in die Tafel aufgenommen.

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2142 [1939].

¹⁴⁾ Vergl. Hageberg, B. **23**, 1083 [1890].

Es ergibt sich daraus, daß das Rohgemisch der Chlorpropansulfochloride zu etwa 65% aus Monochlorpropanmonosulfochlorid, zu etwa 20% aus

Siedebereich bei 1 mm Hg	Ausbeute in % d. Einsatzes	Analyse gef.		Bezeichnung der Fraktion	Analyse ber.		Zusammensetzung d. Fraktion in % des Einsatzes (Mischregel)
		Chlor %	Schwefel %		Chlor %	Schwefel %	
Tiefkühlung	4	—	—	—	—	—	4
36—54°	26	34.0	19.7	Propanmonosulfochlorid	24.9	22.5	10
				+ Chlorpropansulfochlorid	40.2	18.1	16
54—56°	40	39.7	18.0	Chlorpropansulfochlorid	40.2	18.1	40
56—88°	28	43.7	16.4	Chlorpropansulfochlorid	40.2	18.1	11
				+ Dichlorpropansulfochlorid	50.3	15.2	17
Rückstand	2	49.7	15.4	Dichlorpropansulfochlorid	50.3	15.2	2

Dichlorpropanmonosulfochlorid und zu etwa 10% aus Propanmonosulfochlorid besteht.

Schließt man bei der Synthese der Monochlorpropansulfochloride die Bildung geminaler Disubstitutionsprodukte als unwahrscheinlich aus, so wird man theoretisch ein Gemisch von drei isomeren Chlorpropansulfochloriden erwarten können. 2 Isomere leiten sich vom Propan-1-sulfochlorid ab; es sind dies 2-Chlor-propansulfochlorid-(1) und 3-Chlor-propansulfochlorid-(1). Vom Propan-2-sulfochlorid leitet sich nur ein Isomeres ab, nämlich das 1-Chlor-propan-sulfochlorid-(2). Es gelang uns weder durch Destillation noch durch Herstellung von Derivaten, eine einheitliche Substanz aus dem Chlorpropansulfochloridgemisch zu isolieren. Es scheint also ein Gemisch aller drei Isomeren vorzuliegen.

Beschreibung der Versuche.

a) Reaktionsprodukte.

1000 g eines⁵⁾ durch Einleiten von 2.5 Vol.-Tln. Propan, 1.1 Vol.-Tln. Schwefeldioxyd und 1 Vol.-Tl. Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unter Bestrahlung mit einer Quarzlampe hergestellten Gemisches (die Reaktion wurde so lange durchgeführt, bis sich die

Reaktionsprodukte zu einer etwa 20-proz. Lösung im Tetrachlorkohlenstoff angereichert hatten), welches bereits wieder vom Lösungsmittel befreit war, wurde einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der von 70—150° bei 15 mm siedende, etwa 85% des Ansatzes betragende Anteil ist ein Gemisch aus vorwiegend Propanmonosulfochloriden, wenig Chlorpropan- und Dichlorpropanmonosulfochloriden. (Die Hauptmenge ging von 70—90° über). Der Rückstand ist Disulfochlorid.

Eine folgende Rektifikation dieses Gemisches in einer 50 cm langen Raschig-Kolonne (Rücklaufverhältnis 1:5) ergab ein Produkt vom Sdp.₁₅ 72—79°, d₂₀ 1.268, n_D²⁰ 1.452.

C₃H₇O₂ClS (142.5). Ber. Cl 24.88, S 22.50. Gef. Cl 24.70, S 22.25.

Diese Fraktion stellt das Gemisch der isomeren Propanmonosulfochloride dar. Die Ausbeute beträgt etwa 88% des der Destillation unterworfenen obigen Gemisches, bzw. 75% des schwefelhaltigen Reaktionsproduktes. Der Rückstand dieser Destillation stellt ein Gemisch aus Monochlor- und Dichlorpropanmonosulfochloriden dar.

Das Gemisch der Propanmonosulfamide wurde hergestellt durch Einfließenlassen einer vorgekühlten Lösung, bestehend aus 50 Tln. Propanmonosulfochlorid-Gemisch in 150 Tln. Äther, in 120 Tle. (d. i. die 10-fache theor. Menge) auf —50° abgekühltes Ammoniak unter Rühren. Nach Abdampfen des Ammoniaks wurde das Sulfamidgemisch mit Äther ausgezogen, Ausbeute quantitativ. Das Produkt war blaßgelb und schmolz nach der Reinigung durch Molekular-Destillation, wobei es mit 98-proz. Ausbeute wieder erhalten wurde, bei 23.8°. Farblose Krystalle.

C₃H₉O₂NS (123). Ber. N 11.39, S 26.06. Gef. N 11.21, S 25.8.

Propandisulfochlorid: Der nach dem Abdestillieren der Propanmonosulfochloride hinterbliebene Rückstand wurde aus Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 48°.

C₃H₆O₄Cl₂S₂ (241). Ber. Cl 29.42, S 26.60. Gef. Cl 28.90, S 25.95.

Das Propandisulfamid wurde durch Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung des Disulfochlorids gewonnen. Krystallisation aus Wasser oder verd. Aceton. Farblose Blättchen. Schmp. 173°.

C₃H₁₀O₄N₂S₂ (202). Ber. N 13.87, S 31.74. Gef. N 13.68, S 31.37.

Das Propandisulfanilid wurde durch 2-stdg. Kochen des Disulfochlorides mit Anilin in Benzollösung gewonnen. Farblose Blättchen aus verd. Alkohol. Schmp. 130°.

C₁₅H₁₈O₄N₂S₂ (354). Ber. N 7.9, S 18.1. Gef. N 7.36, S 18.67.

b) Syntheseprodukte.

Propan-1-sulfochlorid.

Rhodanidmethode¹⁴⁾: 3290 Tle. *n*-Propylalkohol, 6530 Tle. Thionylchlorid 20 Stdn. unter Rückfluß kochen. Ausb. an *n*-Propylchlorid 59% d. Th. bezogen auf *n*-Propylalkohol¹⁵⁾. Daneben 17.5% d. Th. Di-*n*-propylsulfid. Sdp.₇₆₀ 194°¹⁶⁾.

50 Tle. *n*-Propylchlorid, 75 Tle. Kaliumrhodanid, 300 Tle. Äthanol (96-proz.) 120 Stdn. unter Rückfluß kochen. Ausb. 49 Tle. (75% d. Th. bezogen auf Propylchlorid *n*-Propylrhodanid vom Sdp.₉ 53°, d₂₀ 0.9822¹⁷⁾).

7 Tle. *n*-Propylrhodanid, 30 Tle. Wasser bei +5° mit Chlorgas behandeln, bis Grünfärbung auftritt. Ausbeute an Sulfochlorid 75% d. Theorie.

C₃H₇O₂SCI (142.5). Ber. Cl 24.88, S 22.50. Gef. Cl 24.68, S 22.18.

¹⁴⁾ Vergl. Clark u. Streight, Trans. Roy. Soc. Canada [3] **23**, Sekt. III, 77 [1930] (C. **1930** I, 1759).

¹⁵⁾ Vergl. Rosenheim u. Sarov, B. **38**, 1300 [1905].

¹⁷⁾ Vergl. Taubmann, Arch. exper. Pathol. Pharmacol. **150**, 257 [1930] (C. **1930** II, 1398).

Das Propan-1-sulfamid¹⁸⁾, welches auf die oben beschriebene Weise hergestellt wurde, schmolz bei 53.5°; Krystallisation aus Benzol-Petroläther-Gemischen.

$C_3H_9O_2NS$ (123). Ber. N 11.39, S 26.06. Gef. N 11.75, S 26.10.

Propan-1-sulfanilid, hergestellt durch Umsetzen des Sulfochlorides mit Anilin in äther. Lösung, ist auch bei -10^0 noch flüssig¹⁸⁾.

$C_9H_{13}O_2NS$ (199). Ber. N 7.04, S 16.11. Gef. N 6.85, S 16.3.

Propan-2-sulfochlorid⁹⁾.

3250 Tle. *n*-Propylalkohol, 340 Tle. Thioharnstoff und 600 Tle. Salzsäure (d 1.19) 240 Stdn. unter Rückfluß kochen. Isopropylisothioharnstoff-hydrochlorid in Wasser lösen und bei 5—10° mit Chlor behandeln, bis Grünfärbung eintritt. Öl in Äther aufnehmen, mit Bisulfitlösung schütteln. Ausb. 30% d. Th., berechnet auf Thioharnstoff.

Sdp.₁₅, 74.5°, d_{20} 1.270, n_D^{20} 1.453.

$C_3H_7O_2ClS$ (142.5). Ber. Cl 24.88, S 22.50. Gef. Cl 24.70, S 22.25.

Propan-2-sulfamid, hergestellt wie Propan-1-sulfamid, Schmp. 65.7°.

$C_3H_9O_2NS$ (123). Ber. N 11.39, S 26.06. Gef. N 11.62, S 26.14.

Propan-2-sulfanilid. Schmp. 84° aus verd. Alkohol.

$C_9H_{13}O_2NS$ (199). Ber. N 7.04, S 16.11. Gef. N 6.73, S 17.30.

Propan-1.3-disulfochlorid.

1.3-Dichlor-propan wurde nach den Angaben von Kharrasch u. Brown¹³⁾ durch Chlorierung von *n*-Propylchlorid mit Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Benzoylperoxyd hergestellt. Die Ausbeute betrug nur 25—28% d. Th., Kharrasch u. Brown geben 40% an. Die Abweichung in der Ausbeute dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Autoren zur Trennung des komplexen Gemisches verschiedener Dichlorpropane eine zu kurze Kolonne (25 cm) verwendeten. Wir arbeiteten das Chlorierungsprodukt mit einer 1 m langen Kolonne unter Einhaltung eines Rücklaufverhältnisses von 1:6 auf.

1.3-Dirhodano-propan wurde nach Hagelberg durch Umsetzung von 1.3-Dichlor-propan mit Kaliumrhodanid in alkohol. Lösung gewonnen¹⁴⁾. Ausb. 60% d. Theorie.

50 Tle. 1.3-Dirhodan-propan werden mit 200 Tln. Wasser versetzt und unter lebhaftem Rühren bei 40° mit einem schnellen Chlorstrom so lange behandelt, bis die Reaktionsflüssigkeit grün gefärbt bleibt. Die Temperatur steigt von selbst bis auf 70°. Nach dem Abkühlen erstarrt das Disulfochlorid und schmilzt bei 46.5°. Ausbeute fast quantitativ. Nach der Krystallisation aus Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen schmilzt das Propan-1.3-disulfochlorid bei 48°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus der Sulfochlorierung von Propan erhaltenen Disulfochlorid gab keine Erniedrigung.

$C_3H_6O_4Cl_2S_2$ (241). Ber. Cl 29.5, S 26.6. Gef. Cl 28.59, S 26.5.

Das Disulfamid schmolz bei 173°.

$C_3H_{10}O_4N_2S_2$ (202). Ber. N 13.87, S 31.74. Gef. N 13.67, S 32.06.

Es gab mit dem bei 173° schmelzenden Disulfamid aus dem Sulfochlorierungsprodukt keine Schmelzpunktserniedrigung. Desgleichen schmolz das Disulfanilid bei 130° und gab mit dem Disulfanilid aus dem Sulfochlorierungsprodukt keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$ (354). Ber. N 7.9, S 18.1. Gef. N 7.73, S 18.26.

¹⁸⁾ Vergl. Duguet, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 75 [1902]; **25**, 213 [1906].