

75. Burckhardt Helferich und Heinz Flechsig: Bis-[alkylsulfonsäure]-imide*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 4. April 1942.)

Sind im Ammoniak zwei Wasserstoffe durch Sulfonsäure-Reste ersetzt, so haben die so entstandenen Disulfonsäure-imide den Charakter starker Säuren. Dies wurde für den einfachsten Vertreter dieser Körperklasse, das Bis-[methansulfonsäure]-imid (= Dimesyl-imid), vor einiger Zeit mitgeteilt¹⁾. Bei Durchsicht der Literatur ergab sich, daß einige solcher Imide schon beschrieben waren, die zwei aromatische Sulfonsäuren oder eine aromatische und eine aliphatische Sulfonsäure enthielten²⁾.

Die ganz allgemeine Eigenschaft dieser Disulfonsäure-imide, starke Säuren darzustellen, wurde im folgenden weiter geprüft und erhärtet.

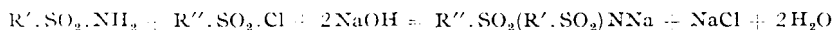
Als gemeinsame Bezeichnung dieser Säuren wird der Name „Disulimide“ vorgeschlagen.

Vom Dimesyl-imid, dessen Herstellung auch aus Mesylamid mit Mesylchlorid und NaOH neu beschrieben ist, gelingt leicht die Herstellung krystallisierter Salze mit einwertigen und zweiwertigen Metall-Ionen. Mit dreiwertigen konnten bisher keine definierten Salze erhalten werden.

Weiter wurden Disulimide mit größeren Alkylresten hergestellt. Dazu kann man entweder die Umsetzung von NH₃ in ganz schwach alkalischer Lösung mit dem gewünschten Alkylsulfonsäurechlorid verwenden oder die entsprechenden Alkylsulfonsäureamide, ebenfalls in schwach alkalischer Lösung oder Suspension, mit Alkylsulfonsäurechlorid weiter behandeln. Im zweiten Fall kann man auch gemischte Disulimide mit zwei verschiedenen Alkyl-Resten herstellen.



oder



Es wurden so die symmetrischen Disulimide der Äthansulfonsäure, der *n*-Butansulfonsäure, der *n*-Hexansulfonsäure und der *n*-Octansulfonsäure neu gewonnen. Wie zu erwarten, nimmt die Löslichkeit dieser Stoffe in Wasser mit längerem Alkyl stark ab. Ihr stark saurer Charakter bleibt aber erhalten, so daß die Gewinnung neutral reagierender Natriumsalze keine Schwierigkeiten macht.

Diese Natriumsalze sind stark oberflächenaktiv, wenn es sich um Disulimide mit längeren Alkylresten handelt. Die Lösung des Bis-[*n*-hexansulfonsäure]-imidnatriums in Wasser schäumt stark, ebenso die Lösung des entsprechenden *n*-Octansulfonsäure-Derivats, trotzdem die Löslichkeit dieses Natriumsalzes in kaltem Wasser nur noch gering ist. Bemerkenswert erscheint uns, daß in diesen Fällen die hydrophile Gruppe, das die negative Ionenladung tragende Stickstoffatom, nicht am Ende des Moleküls, sondern in der Mitte liegt, daß aber trotzdem 2-mal 6 Kohlenstoffatome der beiden Hexylgruppen für den hydrophoben Teil des Moleküls ausreichen, um eine stark schäumende wäßrige Lösung zu erzeugen.

*) Einzelheiten siehe Flechsig, Dissertat., Leipzig 1941 (D 15).

¹⁾ B. Helferich u. H. Grünert, A. **545**, 178 [1940]; B. **73**, 1131 [1940].

²⁾ Crossley, Northey u. Huilquist, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2222 [1938] und Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1415 [1940].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Dimesyl-imids aus Mesylamid.

2 g Mesylamid in 5 ccm Wasser werden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 2.4 g (1.6 ccm) Mesylchlorid und zugleich mit 8.4 ccm 5-n. NaOH tropfenweise versetzt, so daß die Lösung stets schwach alkalisch bleibt (p_{H} etwa 8) und die Temperatur nicht über 8° steigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 Min. weitergerührt, die Mischung mit 2.1 ccm Salzsäure (d 1.19) versetzt, im Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand, nach dem vollständigen Trocknen im Exsiccator über KOH, mehrfach mit Aceton ausgezogen. Die Auszüge hinterlassen beim Verdampfen 3.2 g, d. i. fast 90% d. Th., an rohem Dimesyl-imid.

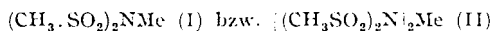
Die Säure läßt sich durch Umkrystallisieren aus 2 Tln. Wasser reinigen. Sie krystallisiert dann mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei höherer Temperatur leicht abgegeben wird. In 100 ccm der bei 30° gesättigten wäbr. Lösung sind etwas mehr als 19 g der wasserfreien Säure gelöst.

Die wasserfreie Verbindung läßt sich bei 0.5 mm und einer Badtemp. von 170° unzersetzt destillieren.

Salze des Dimesyl-imids.

Zur Darstellung der Salze des Dimesyl-imids wird Hydroxyd, Oxyd oder Carbonat des betreffenden Metalls mit einer wäbr. Lösung der Säure umgesetzt — bei wasserlöslichen Stoffen mit der ber. Menge, bei wasserunlöslichen auch mit einem Überschuß —, wenn nötig durch kurzes Kochen, die so erhaltene Lösung eingedampft und der noch wasserhaltige Sirup mit Aceton verrieben, soweit das Salz nicht schon ohne Aceton genügend reichlich krystallisiert. Das Umkrystallisieren gelingt aus Wasser allein oder aus Wasser durch Fällern mit Aceton.

So lassen sich z. B. krystallin und rein herstellen: Die Salze der Alkalien (und des Ammoniums), der Erdalkalien und des Magnesiums, weiter die Salze vom zweiwertigen Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan, vom Cadmium, dem einwertigen Thallium und von Pyridin. Die Darstellung eines Eisen- oder Aluminiumsalzes mit definierter Zusammensetzung gelang nicht. Die gewonnenen Salze sind durchweg in Wasser löslich, z. Tl. sehr leicht. Die Salze vom Kalium, Ammonium, Strontium, Blei, Thallium (I) und Pyridin krystallisieren wasserfrei, das Lithium- und Natriumsalz mit einem, das Bariumsalz mit 2, die anderen mit 4 Krystallwasser, die aber leicht und glatt beim Erwärmen abgegeben werden. Die Zusammensetzung der Salze ist durchweg normal:



Bis-[äthansulfonsäure]-imid.

2.7 g NH_4Cl (1 Mol.) werden in 5 ccm Wasser unter Kühlung und Rühren so mit 40 ccm 5-n. NaOH (4 Mol.) und 12.9 g Äthansulfonsäurechlorid (2 Mol.) versetzt, daß die Lösung stets schwach alkalisch bleibt (p_{H} etwa 8), die Temperatur nicht über 8° steigt und die Dauer der Zugabe etwa 25 Min. beträgt. Nach 1 Stde. weiteren Rührens ist die Lösung klar geworden. Nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure, um das Imid in Freiheit zu setzen, wird im Vak. zur Trockne verdampft, der Rückstand im Exsiccator über KOH völlig getrocknet und von HCl befreit und dann mit Aceton (kalt) extrahiert. Die Auszüge hinterlassen beim Verdampfen 9.0 g, d. i. 90%

d. Th., an rohem Bis-[äthansulfonsäure]-imid. Die durch Umkrystallisieren aus etwa dem gleichen Gewicht Wasser gereinigte Verbindung schmilzt bei 78.5–79° und sublimiert bereits bei 56°/2 mm merklich. Sie ist recht leicht löslich in Wasser: 100 ccm der bei 30° gesättigten Lösung enthalten 70 g des Imids. Auch in vielen organischen Lösungsmitteln ist es löslich, schwer löslich ist es in Benzol, so gut wie unlöslich in Petroläther.

3.393 mg Sbst.: 0.211 ccm N₂ (22°, 737 mm).

C₄H₁₁O₄NS₂ (201.2). Ber. N 6.96. Gef. N 6.98.

Auch dieses Disulfonsäure-imid ist eine starke Säure, die mit NaOH gegen Methylorange scharf titriert werden kann. Die mit NaOH neutralisierte wäbr. Lösung hinterließ nach dem Eindampfen ein zunächst sirupöses Natriumsalz, das in einer kleinen Probe beim Verreiben mit Petroläther Krystalle ergab, mit denen dann die ganze Masse geinpft und zur Krystallisation gebracht werden konnte. Durch Lösen in Methanol und vorsichtiges Fällen mit Äther läßt sich das Natriumsalz umkrystallisieren. Man erhält es so ohne Krystallwasser.

0.1210 g Sbst. ergaben beim Abrauchen mit H₂SO₄ in einer Platinschale 0.0383 g Na₂SO₄.

C₄H₁₀O₄NS₂Na (223.2). Ber. Na 10.3. Gef. Na 10.2.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. 100 ccm der bei 30° gesättigten Lösung enthalten etwas mehr als 40 g. Es schmilzt bei 157–158°.

Bis-[*n*-butansulfonsäure]-imid.

Die Verbindung wird auf die gleiche Weise wie das eben beschriebene Äthansulfonsäure-Derivat aus NH₄Cl und *n*-Butansulfonsäurechlorid in Wasser mit NaOH hergestellt. Nur wird die Temperatur, der langsameren Reaktion wegen, auf 20–25° gehalten. Nach der Umsetzung, die für 2.7 g NH₄Cl etwa 2 Stdn. beansprucht, fällt ein Teil des Imids schon beim Ansäuern mit konz. Salzsäure aus, der andere Teil wird durch Eindampfen der Lösung und Extrahieren des Rückstandes mit Aceton, wie oben, gewonnen. Ausb. an reinem, aus 50-proz. Methanol umkrystallisiertem Material 5.5 g, d. s. etwa 42% d. Theorie.

0.1986 g Sbst., bei Zimmertemp. über P₂O₅ unter 2 mm getrocknet, verbr. 7.76 ccm *n*-NaOH (Methylorange). — 4.817 mg Sbst.: 6.575 mg CO₂, 3.190 mg H₂O. — 3.725 mg Sbst.: 0.174 ccm N₂ (22°, 749 mm).

C₈H₁₉O₄NS₂ (257.3). Ber. C 37.31, H 7.44, N 5.44, Äquiv.- (u. Mol.-) Gew. 257.3.

Gef. „ 37.23, „ 7.41, „ 5.33, „ „ „ 259.

Die Verbindung schmilzt bei 84–85°. Sie ist wesentlich weniger in Wasser löslich als die vorher beschriebenen beiden Imide mit kleineren Alkylen. In 100 ccm der bei 30° gesättigten Lösung sind 4.51 g wasserfreie Substanz gelöst. Dagegen ist sie in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther.

Ihr Natriumsalz, aus wenig Wasser, u. U. nach Reinigung mit Kohle, durch Aceton krystallin gefällt, zeigt die normale Zusammensetzung.

0.1612 g Sbst. (bei Zimmertemp. und 2 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.0412 g Na₂SO₄.

C₈H₁₈O₄NS₂Na. Ber. Na 8.2. Gef. Na 8.1.

In Wasser leicht löslich. In 100 ccm der bei 30° gesättigten Lösung sind etwas mehr als 20 g gelöst. Auch in Methanol leicht löslich.

Bis-[*n*-hexansulfonsäure]-imid.

Die Verbindung wird wie das Butansulfonsäure-Derivat hergestellt. Nur dauert die Umsetzung für 2.7 g NH_4Cl wegen der geringeren Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer und Reaktionsprodukte mehr als 24 Stdn., zumal die Reaktionsmischung stark schäumt (s. u.).

Das Rohprodukt wird durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Die Säure schmilzt bei 88—89°.

0.1830 g Sbst. verbr. zur Neutralisation gegen Methylorange 5.80 ccm n_{10} -NaOH. — 4.949 mg Sbst.: 8.360 mg CO_2 , 3.780 mg H_2O . — 4.059 mg Sbst.: 0.156 ccm N_2 (22°, 752 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{NS}_2$ (313.3). Ber. C 45.96, H 8.68, N 4.47. Äquiv.- (u. Mol.-) Gew. 313.
Gef. „ 46.07, „ 8.55, „ 4.40, „ „ „ 316.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich. 100 ccm der bei 30° gesättigten Lösung in Wasser enthalten nur noch 0.2 g.

Das Natriumsalz, hergestellt durch Eindampfen der mit NaOH genau neutralisierten Lösung in heißem Wasser und gereinigt durch Umkrystallisieren aus Methanol, krystallisiert in Plättchen und hat normale Zusammensetzung.

0.1128 g Sbst.: 0.0238 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NS}_2\text{Na}$. Ber. Na 6.9. Gef. Na 6.9.

Bei 30° lösen sich in 100 ccm Wasser mehr als 20 g des Salzes. Die wäbr. Lösung schäumt sehr stark. Sie reagiert neutral, wie alle Lösungen von Natriumsalzen der Bis-[alkylsulfon]-imide.

Bis-[*n*-octansulfonsäure]-imid.

Die Verbindung wurde ebenso wie ihre niedrigeren Homologen gewonnen. Nur erfolgte die Umsetzung noch langsamer — für 1.78 g NH_4Cl dauerte sie etwa 36 Stdn. —, und wegen des sehr starken Schäumens der Reaktionsmischung mußte von Zeit zu Zeit etwas Wasser zugesetzt werden, um das Ganze wenigstens einigermaßen homogen zu halten.

Das Imid schmilzt bei 98°. Es sind nur 0.045 g in 100 ccm Wasser bei 30° löslich. In organischen Lösungsmitteln ist es mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich.

Wegen der geringen Löslichkeit in Wasser ergibt die Neutralisation mit wäbr. n_{10} -NaOH keine scharfen Werte mehr.

Das Natriumsalz krystallisiert aus der heißen, durch Neutralisation der Säure mit verd. wäbr. NaOH hergestellten Lösung beim Abkühlen aus und kann aus Methanol umkrystallisiert werden.

0.1725 g Sbst.: 0.0315 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{NS}_2\text{Na}$. Ber. Na 5.9. Gef. Na 5.9.

In 100 ccm der bei 30° gesättigten wäbr. Lösung sind nur noch 0.795 g Salz gelöst. Trotzdem schäumt auch diese verdünnte — neutrale — Lösung sehr stark.

5.091 mg Sbst.: 9.700 mg CO_2 , 4.260 mg H_2O . — 3.791 mg Sbst.: 0.128 ccm N_2 (22°, 742 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{NS}_2$ (369.4). Ber. C 51.98, H 9.55, N 3.79. Gef. C 51.96, H 9.36, N 3.81.

Methansulfonsäure-äthansulfonsäure-imid.
(Mesityl-äthyl-imid.)

Zu einer Lösung von 10 g Mesitylamid (Methansulfonsäureamid) (1 Mol.) in 50 ccm Wasser werden gleichzeitig 13.5 g (1 Mol.) Äthylchlorid (= Äthansulfonsäurechlorid) und 42.25 ccm 5-n. NaOH (2 Mol.) im Laufe von etwa $4\frac{1}{2}$ Stdn. zugetropft, so daß die Reaktionsmischung stets schwach alkalisch bleibt. Unter kräftigem Rühren wird dabei die Temperatur auf 15—17° gehalten. Die mit überschüssiger Salzsäure angesäuerte, im Vak. zur Trockne verdampfte und über KOH im Exsiccator völlig getrocknete Mischung ergibt nach Ausziehen mit Aceton und Verdampfen des Acetons das Imid in krystalliner Form. Es wird durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt und schmilzt dann bei 103—104°. Sehr leicht löslich in Wasser: In 100 ccm der bei 30° gesättigten Lösung sind über 40 g des Imids gelöst.

0.1465 g Sbst. verbr. zur Neutralisation (Methylorange) 7.74 ccm n_{10} -NaOH: (CH₃SO₂)(C₂H₅SO₂)NNa. - - 4.750 mg Sbst.: 3.385 mg CO₂, 2.100 mg H₂O. - - - 3.539 mg Sbst.: 0.243 ccm N₂ (22°, 746 mm).

C₃H₆O₄NS₂ (187.2). Ber. C 19.23, H 4.84, N 7.49, Äquiv.- (u. Mol.-) Gew. 187.
Gef. „ 19.44, „ 4.94, „ 7.80, „ „ „ „ 189.

Das Natriumsalz erhält man aus der wäbr. — durch Neutralisation der Säure mit NaOH hergestellten — Lösung durch Eindampfen und Verreiben des Rückstandes mit Aceton. Es krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmp. 163°.

0.4683 g Sbst. (aus wenig Wasser mit Aceton gefällt, lufttrocken): 0.0385 g Gew.-Verlust bei 120°. - - 0.1295 g Sbst.: 0.0436 g Na₂SO₄.

C₃H₆O₄NS₂Na · H₂O. Ber. H₂O 8.8, Na 10.9. Gef. H₂O 8.3, Na 11.0.

Cyclohexansulfonsäure-methansulfonsäure-imid.
(Cyclohesyl-mesityl-imid.)

2 g (1 Mol.) Cyclohexansulfonsäureamid, in 5 ccm Wasser suspendiert, werden mit 7 g (5 Mol.) Methansulfonsäurechlorid tropfenweise unter Umrühren versetzt und dabei gleichzeitig so viel 5-n. NaOH zugetropft, daß die Lösung stets schwach alkalisch bleibt. Temp. 15—18°. Im Laufe von etwa 4 Stdn. geht das Amid in Lösung. Durch Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung, Trocknen des Rückstandes über KOH im Exsiccator, Ausziehen dieses trocknen Rückstandes und Verdampfen des Acetons gewinnt man das Imid als bald krystallisierende Masse. Durch Lösen in wenig absol. Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Petroläther wird es gereinigt.

0.0729 g Sbst. verbr. beim Neutralisieren (Methylorange) 3.01 ccm n_{10} -NaOH. — 4.972 mg Sbst.: 6.375 mg CO₂, 2.810 mg H₂O. - - - 3.264 mg Sbst.: 0.166 ccm N₂ (22°, 740 mm).

C₇H₁₃O₄NS₂ (241.2). Ber. C 34.82, H 6.27, N 5.80, Äquiv.- (u. Mol.-) Gew. 241.
Gef. „ 34.97, „ 6.32, „ 5.73, „ „ „ „ 242.

100 ccm der bei 30° gesättigten Lösung in Wasser enthalten 11.3 g des Imids. Es ist, bis auf Petroläther, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Schmp. 94—95°.