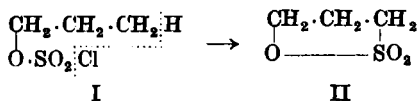


26. Georg Manecke: Notiz über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf *n*-Propylalkohol*)

[Aus dem technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin**)]
(Eingegangen aus Berlin-Dahlem am 30. August 1951)

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf *n*-Propylalkohol bildet sich zunächst der sehr unbeständige Chlorsulfonsäurepropylester, der sich unter Chlorwasserstoff-Entwicklung zum Propylensulfonylid umsetzt.

Bei der Umsetzung von *n*-Propylalkohol mit Sulfurylchlorid wurde, in Einklang mit W. Steinkopf, W. Mieg und J. Herold¹⁾ sowie R. Levailant²⁾, der sehr unbeständige Chlorsulfonsäurepropylester (I) dargestellt. Man hoffte, von diesem Ester durch „intramolekulare“ Sulfochlorierung direkt zum Propan-sulton³⁾ zu gelangen.



Daher unterwarf man den Ester den bei der Sulfochlorierung üblichen äußeren Bedingungen, d. h. der Einwirkung von Licht bei mittleren Temperaturen. Unter Verfärbung erfolgte langsame Entwicklung von Chlorwasserstoff und nach einigen Tagen hatte sich eine schwarzbraune, stark viscosse Masse gebildet. Beim Versetzen mit Wasser trat Erwärmung ein und es schied sich ein schön kristalliner Stoff aus.

Es stellte sich heraus, daß auch ohne Belichtung durch die von selbst erfolgende und auch in der Literatur bereits beschriebene Zersetzung bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur die gleiche Erscheinung auftritt und das gleiche Kristallisat erhalten werden kann.

Aus Alkohol läßt sich die Substanz umkristallisieren; sie zeigt dann den Zersetzungspunkt 192–193°. Auf Grund der Analyse erwies sich die Verbindung als Anhydrid einer Oxypropansulfonsäure und damit als isomer mit Propan-sulton der gleichen analytischen Zusammensetzung C₃H₆O₃S. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab gut stimmende Werte für das Doppelte der oben angegebenen Formel; die Bruttoformel der Verbindung ist demnach C₆H₁₂O₆S₂.

Mit dieser Formel eines doppelten Anhydrids, entstanden also durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus zwei Molekülen Oxypropansulfonsäure, steht die stufenweise Hydrolyse mit heißem Wasser in bestem Einklang; nach vorsichtigem Erwärmen, bis eben Lösung erfolgt war, wurde gerade die Hälfte

*) Umgearbeitete, bei der Redaktion am 12. 11. 1951 eingegangene Fassung des Manuskripts. Das obige Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

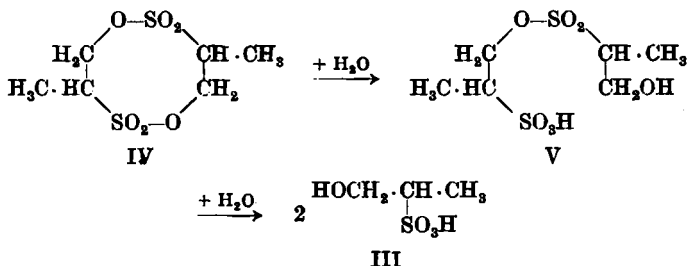
***) Jetzt „Technische Universität Berlin“.

¹⁾ B. 53, 1145 [1920].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 187, 730 [1927].

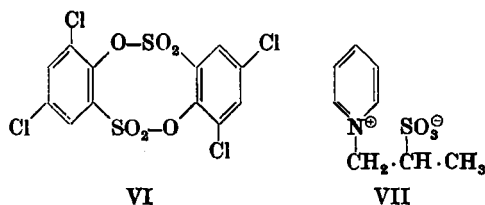
³⁾ J. H. Helberger, G. Manecke u. H. M. Fischer, A. 562, 23 [1949].

der theoretisch zu erwartenden Menge Lauge bei der Titration benötigt; dagegen wurde beim Kochen mit Lauge, oder nach längerem Kochen mit Wasser allein, die Gesamtmenge an Lauge verbraucht. Dieser stufenweise Verlauf der Hydrolyse legt die Aufstellung einer ringförmigen Formel für das Anhydrid nahe (IV). Bei der partiellen Hydrolyse entsteht dann zunächst eine Säure



der Formel V, die dann vollständig zerfällt in zwei Moleküle 1-Oxy-propansulfonsäure-(2) (III). Daß der Sulfonsäure diese Konstitution zukommt, geht daraus hervor, daß sie durch Erhitzen i. Vak. nicht in Propansulton überführbar ist, was der Fall sein müßte, wenn ihr die Konstitution der 1-Oxy-propansulfonsäure-(3) zukäme.

Bei Durchsicht der Literatur nach ähnlichen Verbindungen wurde ein Patent der I. G. Farbenindustrie⁴⁾ gefunden, wonach durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 2,4-Dichlor-phenol ein ebenfalls einen Achtring enthaltendes doppeltes Anhydrid der Konstitution VI entsteht. Verbindungen dieses Typs werden in der Patentschrift als „Sulfonylide“ bezeichnet.



Die neue Verbindung kann dann, wenn man die Bezeichnung „Sulfonylid“ beibehalten will, Propylensulfonylid benannt werden. Auf Grund ihrer Sulfonsäureester-Natur sollten die Sulfonylide zu Alkylierungsreaktionen, ganz ähnlich wie die Sultone⁵⁾ anwendbar sein. Es konnte an der neuen Verbindung leicht festgestellt werden, daß dies der Fall ist; mit Pyridin reagiert sie wie die Sultone unter Bildung eines kristallisierten Betains der Formel VII.

Hrn. Prof. J. H. Helberger danke ich an dieser Stelle für sein Interesse an meiner Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Zersetzung des Chlorsulfonsäure-*n*-propylesters: Zu 50 g Sulfurylchlorid wurden unter Eiskühlung und gutem Rühren 23 g *n*-Propylalkohol tropfenweise zugegeben. Die Reaktion verlief unter Entwicklung von Chlorwasserstoff-Dämpfen ziemlich

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 714441 (C. 1942 I, 2066).

⁵⁾ J. H. Helberger, G. Manecke u. R. Heyden, A. 565, 22 [1949].

heftig. Beim Belichten färbte sich der rohe Chlorsulfonsäure-propylester (I) zu nächst gelblich, darauf rötlichbraun, zugleich wurde Chlorwasserstoff-Entwicklung weiterhin beobachtet. Auch ohne Belichtung waren die gleichen Erscheinungen zu erkennen. Nach einigen Tagen war das Gemisch schwarzbraun gefärbt und sehr dickflüssig geworden; bei Wasserzugabe fiel unter Erwärmung ein kristallines Produkt (IV) aus. Die erhaltenen Nadeln ließen sich aus Alkohol leicht umkristallisieren. In Wasser ist die Verbindung nur unter Hydrolyse löslich, in Äther ist sie unlöslich; Zersp. 192–193°.

$C_6H_{12}O_6S_2$ (244.3) Ber. C 29.40 H 4.91 S 26.25

Gef. C 29.64 H 4.47 S 26.31 Mol.-Gew. 244, 227, 228 (ebullioskop. i. Bzl.)

Die nach Abfiltrieren des Kristallisats erhaltene wäßr. Lösung wurde i. Vak. eingedampft. Es blieb eine schwarze zähflüssige Masse zurück. Bei dem Versuch der Destillation i. Vak. gingen unter starken Zersetzungserscheinungen nur wenige Tropfen eines gelblichen Öls über, das in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich war und keinerlei Alkylierungsreaktionen der Sultone gab.

Hydrolyse der Verbindung IV: 0.033 g der reinen kristallisierten Verbindung IV wurden mit 15 ccm Wasser erwärmt, bis gerade völlige Lösung erfolgt war. Darauf wurde mit $n/_{10}$ NaOH titriert; es wurden 1.5 ccm verbraucht. Es wurden dann noch 5 ccm $n/_{10}$ NaOH zugegeben und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Gesamtverbrauch 2.8 ccm $n/_{10}$ NaOH; ber. für die halbe Hydrolyse 1.35 ccm, für die völlige Hydrolyse 2.7 ccm $n/_{10}$ NaOH.

0.147 g IV wurden mit 20 ccm Wasser bis zur Lösung gekocht. Die Titration ergab den Verbrauch von 7.5 ccm $n/_{10}$ NaOH. Wurde dann mit 25 ccm $n/_{10}$ NaOH einige Zeit gekocht und zurücktitriert, so ergab sich ein Gesamtverbrauch von 11.95 ccm $n/_{10}$ NaOH; ber. 12.1 ccm $n/_{10}$ NaOH.

0.1112 g IV wurden mit 40 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Titration ergab den Verbrauch von 9.05 ccm $n/_{10}$ NaOH; ber. 9.1 ccm $n/_{10}$ NaOH.

1.4 g IV wurden 10 Stdn. mit 100 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde das Wasser abgedampft und versucht, die zurückgebliebene ölige 1-Oxy-propan-sulfonsäure-(2) (III) i. Vak. zu destillieren. Dabei wurden bei 200–210°, also unter Bedingungen, unter denen 1-Oxy-propan-sulfonsäure-(3) glatt in Wasser und Sulton zerfällt³⁾, unter stärkster Zersetzung nur einige Öltropfen erhalten, die in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich waren. Alkylierungsreaktionen der Sultone fielen negativ aus.

Umsetzung der Verbindung IV mit Pyridin: 0.2 g rohes Kristallisat von IV wurden mit 2 g Pyridin 1 Stde. gekocht. Zunächst trübte sich die Lösung, dann schied sich ein Öl aus, das sehr bald durchkristallisierte (VII); Ausb. 0.15 g, Zersp. 278°.

$C_8H_{11}O_3NS$ (201.2) Ber. C 47.76 H 5.47 N 6.69 Gef. C 47.60 H 5.63 N 6.80

27. Bodo Klarmann†: Notiz über Saccharin-imin

(Eingegangen aus Frankfurt/Main-Griesheim am 15. November 1951)

Die Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)-chlorid bei 60° unter Druck führt zu Saccharin-imin.

E. Mameli und A. Mannessier-Mameli¹⁾ haben überzeugend dargelegt, daß die von ihrem Entdecker J. A. Jesurun²⁾ als „Pseudosaccharinamid“ bezeichnete und durch die Formel I wiedergegebene Verbindung als Saccharin-imin der tautomeren Formel II aufgefaßt werden muß.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 70, 861 [1940].

²⁾ B. 26, 2296 [1893].