

Piperonyl-acrylsäure-chlorid¹⁴⁾ entsteht aus der Säure mit 2 Moll. Thionylchlorid bei 40°. Sobald die HCl-Entwicklung aufhört, wird noch 10 Min. bei 40° gehalten und das Thionylchlorid i. Vak. bei 25° abdestilliert. Kristalle aus Äther, Schmp. 40°.

$C_{10}H_7O_3Cl$ (210.6) Ber. C 57.02 H 3.35 Gef. C 56.71 H 3.41

Kaffeensäure-chlorid¹⁴⁾ entsteht entsprechend aus Kaffeensäure mit Thionylchlorid bei 55°. Es wird in kaltem Benzol gelöst. Beim Eindampfen (i. Vak.) bilden sich farblose Kristalle vom Schmp. 90°; Ausb. 85% d. Theorie.

Mit Anilin entsteht Kaffeensäure-anilid, mit Methylanilin das Methylanilid, Schmp. 203°.

$C_{18}H_{15}O_3N$ (296.3) Ber. N 5.20 Gef. N 5.27

Kaffeensäure, die in der Seitenkette radioaktiven Kohlenstoff enthält, zersetzt sich schon während der Herstellung und ist nicht in reinem Zustand zu gewinnen. Gewöhnliche Kaffeensäure wird rasch zersetzt, wenn ihre Lösung mit radioaktivem Thallium bestrahlt wird¹⁵⁾.

181. Friedrich Asinger, Gerhard Geiseler und Hans Eckoldt: Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, III. Mitteil.¹⁾: Über die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Sulfochloridgruppe von ihrer Stellung in der Molekel

[Aus dem Hauptlaboratorium der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg]

(Eingegangen am 6. Februar 1956)

Dodecan-1-sulfochlorid hydrolysiert etwa 10mal schneller als Dodecan-2-sulfochlorid und dieses wiederum ungefähr 1.3mal schneller als die übrigen Isomeren. Aus den Ergebnissen folgt, daß durch partielle Hydrolyse von Sulfochlorierungsprodukten des Mepasins Hydrolysate mit hoher Konzentration an primären Sulfonaten erhalten werden können.

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ haben wir den Zweck unserer Untersuchungen über die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von Alkan-sulfochloriden von der Kettenlänge und von der Stellung der Funktion in der Molekel dargetan. Die Verseifungsgeschwindigkeit der primären Sulfochloride wird mit Verlängerung der C-Kette des Alkylrestes kleiner. In dem Bereich von C_{12} bis C_{18} , der in erster Linie für technische Zwecke interessant ist, sind jedoch die Unterschiede in der Hydrolysegeschwindigkeit der einzelnen primären Sulfochloride im homogenen System nur noch so gering, daß es bei Vorliegen von Gemischen solcher Sulfochloride praktisch unmöglich ist, bestimmte Kettenlängen durch Verseifung mit einer unzureichenden Menge Alkali bevorzugt abzutrennen.

In vorliegender Arbeit wird der Einfluß der Stellung der Sulfochloridgruppe auf deren Hydrolysegeschwindigkeit bei gleichbleibender Kettenlänge untersucht.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit von funktionellen Gruppen, die in höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen über die gesamte Kohlenstoffkette verteilt sind, liegen bisher nur Untersuchungen von F. Asinger und H. Eckoldt an *n*-Hexadecylbromiden mit verschiedener Stellung des Broms in der Molekel vor²⁾. Es zeigte sich dabei, daß das primäre Hexadecylbromid mit Cyclohexylamin etwa 100mal schneller reagiert als die sekundären Bromide mit Sitz am C-Atom 3, 4, 5, 6, 7 und 8. Das sekun-

¹⁴⁾ Bearbeitet von W. Heel.

¹⁵⁾ Bearbeitet von M. Reichert.

¹⁾ II. Mitteil.: G. Geiseler u. F. Asinger, Chem. Ber. 89, 1100 [1956].

²⁾ F. Asinger u. H. Eckoldt, Chem. Ber. 76, 579 [1943].

däre Bromid mit Sitz des Bromatoms am Kohlenstoffatom 2 reagiert doppelt so schnell wie die anderen sekundären Bromide bzw. nur etwa 50mal langsamer als das primäre Bromid.

Um die Hydrolysegeschwindigkeit der Sulfochloridgruppe in Abhängigkeit von der Stellung in der Paraffinkohlenwasserstoffmolekel kennen zu lernen, wurden 4 verschiedene Sulfochloride des *n*-Dodecans unter vergleichenden Bedingungen auf die Reaktionsfähigkeit des Sulfochloridchlors untersucht.

Die Herstellung der sekundären Dodecan-sulfochloride-(2), -(4) und -(5) erfolgte ausschließlich durch Umsetzung der trockenen Sulfonate mit Phosphorpentachlorid bei -20 bis -25° . Erst durch Kurzwegdestillation bei 10^{-5} Torr konnten aus diesen Rohsulfochloriden genügend reine Fraktionen erhalten werden. Anscheinend wirkt das Phosphorpentachlorid trotz der niedrigen Umsetzungstemperatur auf die sekundäre Sulfochloridgruppe unter Alkylchloridbildung desulfierend. Das primäre Dodecansulfochlorid wurde ebenfalls aus dem Sulfonat mit Phosphorpentachlorid erhalten. Es schmilzt bei $40-41^{\circ}$ und kann durch Kristallisation gereinigt werden.

Die für die Hydrolysemessungen verwendeten Produkte sind durch die in Tafel 1 aufgeführten Zahlen gekennzeichnet.

Tafel 1. Für die Hydrolysemessungen verwendete Dodecansulfochloride

Sulfochlorid	Sulfochloridchlor		n_D^{20}
	gefunden	berechnet	
Dodecan-1-	13.2	13.18	1.4631*)
Dodecan-2-	13.1	13.18	1.4627
Dodecan-4-	12.8	13.18	1.4612
Dodecan-5-	12.9	13.18	1.4640

Die Messung der Hydrolysegeschwindigkeit erfolgte unter denselben Bedingungen wie in der II. Mitteilung¹⁾ in Dioxan mit 20 Vol.-% Wasser. Die Geschwindigkeitskonstanten errechneten sich gleichfalls mit guter Konstanz nach der Gleichung 1. Ordnung. Die Meßergebnisse zeigt Tafel 2.

Tafel 2. Reaktionsgeschwindigkeiten (Sek.⁻¹)

Dodecan-2-sulfochlorid			Dodecan-4-sulfochlorid			Dodecan-5-sulfochlorid		
Temp.	$k \cdot 10^5$		Temp.	$k \cdot 10^5$		Temp.	$k \cdot 10^5$	
	gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
40.1	0.276	0.277	39.6	0.210	0.213	40.3	0.197	0.202
50.3	0.632	0.489	49.5	0.502	0.489	49.3	0.454	0.443
60.0	1.43	1.40	59.6	1.05	1.08	60.5	1.04	1.06

*) Der für das Dodecan-1-sulfochlorid angegebene Wert gilt für die unterkühlte Schmelze und ist indirekt bestimmt worden. Das Sulfochlorid wurde geschmolzen (Schmp. 41.5°) und für die Schmelze der Brechungsindex bei verschiedenen Temperaturen bis hinab auf 34° gemessen. Durch Extrapolation der aus den gefundenen Werten erhaltenen Geraden resultiert der in der Tafel angegebene Wert.

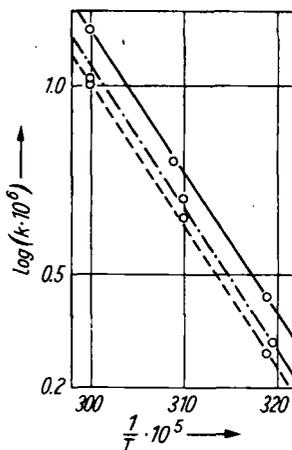
Tafel 3. Hydrolyse von Sulfochloriden in wäßrigem Dioxan (k Sek.⁻¹)

Sulfochlorid	$k_{25^\circ} \cdot 10^6$	Halbwertszeit in Stdn.	$\log^{10} A$	E (kcal)
Dodecan-1-	6.92	28.7	7.545	14.910
Dodecan-2-	0.680	292	8.090	17.020
Dodecan-4-	0.555	357	7.955	16.950
Dodecan-5-	0.496	399	8.025	17.120

In der Abbild. 1 ist der Logarithmus der Hydrolysegeschwindigkeit gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Wie zu ersehen ist, ergeben sich auch hier gute Arrheniussche Geraden. Die auf graphischem Wege ermittelten Parameter E und $\log A$ sind in Tafel 3 aufgeführt, außerdem die mit ihrer Hilfe berechneten Geschwindigkeitskonstanten bei 25° und die zugehörigen Halbwertszeiten. Die entsprechenden Werte des Dodecan-1-sulfochlorids aus der vorangegangenen Untersuchung sind gleichfalls mit aufgenommen.

Die Zahlen lassen erkennen, daß das primäre Sulfochlorid 10mal schneller hydrolysiert wird als das Dodecan-2-sulfochlorid und dieses wiederum 1.3mal schneller als die beiden Isomeren in 4- und 5-Stellung. Es herrschen hier also ganz analoge Verhältnisse wie bei der Reaktion der isomeren Hexadecylbromide mit Cyclohexylamin, nur sind die Geschwindigkeitsunterschiede erheblich geringer, was wiederum darauf zurückgeführt werden kann, daß sich der konfigurative Einfluß der Isomeren nicht direkt, sondern nur induktiv auf die S-Cl-Bindung auswirkt.

Die Ergebnisse beider Untersuchungen führen im Hinblick auf die partielle Verseifung technischer Mersole zu folgender Feststellung. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist zwar abhängig von der Kettenlänge der Alkylreste, jedoch im Molekulargewichtsbereich der Mersole sind die Unterschiede nur noch sehr klein. Dagegen ist das Geschwindigkeitsverhältnis der Hydrolyse primärer und sekundärer Sulfochloride mit 10:1 bis 14:1 noch so groß, daß durch partielle Hydrolyse eine Anreicherung der primären Bestandteile im Verseifungsprodukt zumindest unter den angegebenen Bedingungen in weitgehendem Maße möglich ist.



Abbild. 1. Hydrolyse isomerer Dodecan-sulfochloride. — Dodecan-2-sulfochlorid, - - - Dodecan-4-sulfochlorid, - · - · Dodecan-5-sulfochlorid

Wie Untersuchungen über die Isomerenverteilung bei der Sulfochlorierung unverzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe gezeigt haben³⁾, entstehen alle theoretisch möglichen Monosubstitutionsprodukte. Die sekundären Sulfochloride werden in äquimolekularen Mengen gebildet. Die Substitution des primären Wasserstoffs an den endständigen C-Atomen ist jedoch prozentual geringer. Das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeit von primärem zu sekundärem Wasserstoff liegt bei etwa 1:3.25. Im Falle des *n*-Dodecans stehen daher 8.5% primäres Sulfochlorid insgesamt 91.5% sekundären Sulfochloriden gegenüber. Der Anteil der sekundären Sulfochloride steigt mit wachsender Anzahl der Methylengruppen in der Molekel. Die mittlere C-Zahl des zur Herstellung von Mersol dienenden Mepasins entspricht etwa der des *n*-Pentadecans. Somit enthält also das Mersol im Durchschnitt etwa 6.6% primäre und 93.4% sekundäre Monosulfochloride. Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Hydrolysekonstanten zwischen primären und sekundären Sulfochloriden 12:1 beträgt, ergibt sich folgendes:

Wird die Hydrolyse zeitlich soweit geführt, daß 25% der vorhandenen primären Sulfochloride verseift sind, so besteht das entstandene Sulfonat aus 42.9% primären und 57.1% sekundären Sulfonaten bei einem Gesamtumsatz von nur 3.8%. Wenn die Hälfte der primären Sulfochloride hydrolysiert ist, enthält das Reaktionsprodukt 38.5% primäre Sulfonate bei einem Gesamtumsatz von 8.6%. Sind schließlich 75% der primären Sulfochloride umgesetzt, so sind im Reaktionsprodukt nur noch 32.8% primäre Sulfonate vorhanden. Der Umsatz beträgt im letzten Falle etwa 15% vom gesamten Mersol.

Beschreibung der Versuche

Dodecan-1-sulfochlorid wurde, wie in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ beschrieben, dargestellt.

Dodecan-2-sulfochlorid

Dodecyl-(2)-mercaptan: In eine Mischung aus 200 ccm Methanol und 200 ccm Isopropylalkohol wurden langsam 18 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen und in die so bereitete Alkoholatlösung bei 0° trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis vollkommene Sättigung eingetreten war. Nunmehr wurden 120 g Dodecylbromid-(2) zugegeben, in einen Schüttelautoklaven (mit Glaseinsatz) übergeführt und dort 20 Stdn. bei 130° gehalten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols i. Vak. ergab die Aufarbeitung mittels Pentans 97 g Mercaptan. S gef. 11.5%, ber. 15.84% (entspr. einer Ausb. von 72.5% d. Th.).

Dodecan-2-sulfonat: Die Lösung von 50 g Dodecylmercaptan in 450 ccm Chloroform wurde bei Raumtemperatur 5 Stdn. mit ozonisiertem Sauerstoff (6 g O₃/Stde.) behandelt. Nunmehr wurde das Chloroform bei einer Badtemperatur von 35° i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Wasser-Methanol aufgenommen. Die wässrig-methanolische Lösung wurde unter gutem Rühren mit verd. Natronlauge genau neutralisiert, danach durch zweimaliges Ausschütteln mit Pentan vom Neutralöl befreit und eingedampft. Hierbei hinterblieb das Sulfonat als schwach gelb gefärbte Substanz. Ausb. 49 g (72.8% d. Th.).

Dodecan-2-sulfochlorid: 50 g Dodecan-2-sulfonat wurden in der Reibschale mit 150 g Phosphorpentachlorid solange verrieben, bis ein homogener Brei entstanden war. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Äther aufgeschlämmt und lang-

³⁾ F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 191 [1944].

sam in Eiswasser eingerührt. Nach dem Abtrennen der Ätherschicht wurde die wäbr. Schicht mehrfach mit Petroläther ausgeschüttelt, die vereinigten Lösungen zweimal mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das verbliebene Öl wurde i. Vak. zur Entfernung vorhandenen Lösungsmittels auf 60° erhitzt. Rückstand: 34 g (68.9% d. Th.).

Sulfochloridchlor (Volhard) 8.58% (berechnet auf Dodecansulfochlorid = 13.18%)
 Gesamtchlor 14.64%
 C-gebundenes Chlor 7.06%

8 g des Sulfochlorids wurden in überschüssiger 10-proz. Natronlauge 2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die wäbr. Lösung erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es verblieben 3.14 g eines Öles mit folgenden Kennzahlen:

Sulfochloridchlor 0.4%
 Gesamtchlor 17.55% (Cl-Gehalt für Dodecylchlorid = 17.4%)
 C-gebundenes Chlor 17.15%

Man sieht, daß das Reaktionsprodukt eine Mischung aus Sulfochlorid und Chlorid darstellt. 24 g dieses Produktes wurden der Kurzwegdestillation im Hochvakuum bei 10⁻⁵ Torr unterworfen. Die vorsichtige und schonende Fraktionierung ergab 20 Fraktionen, von denen die letzten 4 (6–7 g, Sdp. 40–50°) nach der Analyse reines Sulfochlorid darstellten.

Die Destillationsgeschwindigkeit war sehr klein und betrug etwa 0.3 g/Tag. Unter Bedingungen, bei denen der tägliche Destillationsanfall 1.5 g betrug (höhere Temperatur), war die Trennwirkung wesentlich schlechter und die Ausbeute an reinem Sulfochlorid bedeutend geringer.

50 g Dodecan-2-sulfonat wurden in 300 ccm wasserfreiem Äther aufgeschlämmt, in die Suspension, diesmal bei –20 bis –25°, allmählich 150 g Phosphorpentachlorid eingetragen und noch 1 Stde. gerührt. Alsdann wurden weitere 300 ccm Äther hinzugefügt und diese Mischung auf Eiswasser gegossen, die Ätherschicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Rückstand (nicht ganz frei von Lösungsmittel): 26 g (52.7% d. Th.).

Sulfochloridchlor	Gesamtchlor	C-gebundenes Chlor
11.60%	11.95%	0.35%

Durch Destillation bei 10⁻⁵ Torr ließ sich hieraus mit guter Ausbeute ein reines Produkt isolieren.

Dodecan-4-sulfochlorid

Dodecyl-(4)-mercaptan wurde analog wie das Dodecyl-(2)-mercaptan bereitet. Gef. S 9.4%, ber. 15.84%.

Der Schwefelgehalt des Produktes bleibt hier noch stärker hinter dem berechneten Wert zurück als der des oben beschriebenen Isomeren. Das bedeutet, daß die neben der doppelten Umsetzung stets einhergehende Olefinbildung (unter Halogenwasserstoffabspaltung) bei den weiter innenständigen Dodecylbromiden größer ist.

Dodecan-4-sulfonat wurde durch Oxydation von Dodecyl-(4)-mercaptan mit Ozon in Chloroformlösung bei Raumtemperatur analog wie oben dargestellt.

Dodecan-4-sulfochlorid: Analog wie aus Dodecan-2-sulfonat wurden aus 50 g Dodecan-4-sulfonat 28 g (56.7% d. Th.) Dodecan-4-sulfochlorid mit folgenden Kennzahlen erhalten:

Sulfochloridchlor	Gesamtchlor	C-gebundenes Chlor
8.00%	11.45%	3.35%

Durch Destillation bei 10⁻⁵ Torr konnte es hinreichend rein gewonnen werden.

Dodecan-5-sulfochlorid

Dodecyl-(5)-mercaptan wurde aus Dodecylbromid-(5) analog wie Dodecyl-(4)-mercaptan bereitet. Gef. S 9.8%, ber. 15.84%.

Aus der Analyse folgt, daß neben dem Mercaptan wieder Dodecylen vorlag.

Dodecan-5-sulfonat: Die Bereitung erfolgte entsprechend wie die der isomeren Verbindungen.

Dodecan-5-sulfochlorid: Die Umsetzung von Dodecan-5-sulfonat mit Phosphorpentachlorid ergab ein Sulfochlorid folgender Zusammensetzung:

Sulfochloridchlor	Gesamtchlor	C-gebundenes Chlor
8.35%	10.7%	2.35%

Auch das Dodecan-5-sulfochlorid konnte durch Destillation bei 10^{-5} Torr ziemlich rein erhalten werden.

Die Arbeiten wurden in den Jahren 1944–1945 durchgeführt.

182. Fritz Micheel und Almuth Klemer: *D-Glucosederivate von Proteinen*

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 6. Februar 1956)

Proteine lassen sich in wäßriger Lösung (mit oder ohne Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat) mit *D*-Glucose oder α - (bzw. β -)-*D*-Glucose-1-phosphorsäure kondensieren. Nur ein geringer Teil des aufgenommenen Kohlenhydrats wird durch verd. Säuren abgespalten. Auf Grund des Verhaltens des Lysins unter analogen Bedingungen muß angenommen werden, daß die nicht hydrolysierbaren *D*-Glucosereste an die ϵ -Aminogruppen der Proteine gebunden sind.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die Darstellung von Verbindungen der *D*-Glucose mit Aminosäuren durch direkte Kondensation der Komponenten beschrieben. Das Lysin reagiert je nach den Arbeitsbedingungen mit einer oder beiden Aminogruppen. Die Glucosylderivate der α -Aminosäuren werden durch wäßrige Säure wieder leicht in die Komponenten gespalten. Unterwirft man jedoch das Di-glucosyl-DL-lysin der Hydrolyse mit verd. wäßriger Säure, so wird nur ein Glucoserest abgespalten²⁾. Wir halten es mit Rücksicht auf das Verhalten der Glucosederivate der α -Mono-aminosäuren aus Analogiegründen für sehr wahrscheinlich, daß im Lysinderivat nur der an der α -Aminogruppe sitzende Rest abgespalten wird. Ein unabhängiger Beweis dafür konnte jedoch noch nicht erbracht werden. Es gelang uns bisher nicht, das Monoglucosyl-lysin analysenrein zu erhalten. Der zweite Glucosylrest widersteht also der Hydrolyse durch Säuren. Diesen Befunden liegen polarimetrische Messungen an wäßrigen sauren Lösungen des Diglucosyl-lysin zugrunde.—Bei der fraktionierten Fällung des Rohproduktes werden verschieden stark negativ drehende Fraktionen gleicher Zusammensetzung erhalten. Da wir vom DL-Lysin ausgingen, ist dies auf die Bildung diastereomerer Formen zurückzuführen. Es handelt sich um die α - bzw. β -*D*-Glucosederivate des *D*- und des *L*-Lysins. Bei der Hydrolyse dreier Fraktionen ($[\alpha]_D$: -34° ; -26° ; -19.4°) mit Wasser oder verdünnter Säure werden Endwerte von $[\alpha]_D$: -4.8° bzw. $\pm 0^\circ$ bzw. $+3.8^\circ$ erhalten. Ein Diglucosyl-lysin, das aus zwei *D*-Glucose-

¹⁾ F. Micheel u. A. Klemer, Chem. Ber. 85, 1083 [1952].

²⁾ Dissertat. A. Klemer, Münster 1952.