

2.4.5-Triacetyl-D-galakturonsäure-isonicotinylhydrazid-isonicotinylhydrazon (VII) wird aus VI wie das entsprechende Glucuronsäure-Derivat⁴⁾ dargestellt. Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Verreiben mit Chloroform und mit Äther gereinigt. Nach dem Trocknen bei 12 Torr und 64° erhält man ein Pulver, das bei 102° zu sintern beginnt und dann bei 128° (Zers.) schmilzt, $[\alpha]_D^{25}$: +51.8° ($c = 1.53$, in Methanol).

$C_{24}H_{26}N_6O_{10}$ (558.5) Ber. C 51.61 H 4.69 N 15.05 Gef. C 51.90 H 4.70 N 14.70

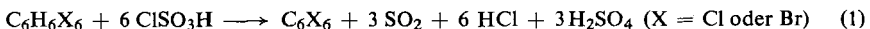
FRIEDRICH BECKE und LOTHAR WÜRTELE

Über eine neue Oxydationsreaktion mit Schwefeltrioxyd und Schwefeltrioxyd-Addukten

Aus dem Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Rh.)
(Eingegangen am 18. Februar 1958)

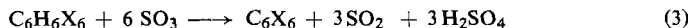
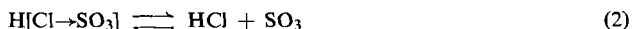
Schwefeltrioxyd reagiert sowohl in freier Form wie auch in Form von Addukten, z. B. von Chlorsulfonsäure mit Hexachlor- und Hexabromcyclohexanen als Lewis-Säure. Auf diese Umsetzung folgt eine rasch und vollständig verlaufende Dehydrierungsreaktion, bei der Hexahalogenbenzol, Schwefeldioxyd und Wasser gebildet werden.

In den Patentschriften der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik (Erf.: F. BECKE und H. SPERBER)¹⁾ wurde beschrieben, daß man Hexachlorcyclohexane durch Chlorsulfonsäure in Hexachlorbenzol überführen kann. Für diese Reaktion ergibt sich der gefundenen Ausbeute nach die Bruttogleichung (1). Es zeigte sich nun, daß die Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Hexabromcyclohexan in analoger Weise aber noch glatter, d. h. in kürzerer Reaktionszeit und in fast 100-proz. Ausbeute erfolgt.



Man kann Chlorsulfonsäure bekanntlich²⁾ als Addukt von Schwefeltrioxyd an Chlorwasserstoff auffassen, und man weiß, daß solche Additionsverbindungen bei chemischen Reaktionen sich wieder aufspalten können und dann als Schwefeltrioxyd-Donatoren wirken³⁾.

Diese Auffassung legt es nahe, Reaktion (1) als eine Umsetzung des Schwefeltrioxyds anzusehen, das zunächst aus der Chlorsulfonsäure in Freiheit gesetzt wird:



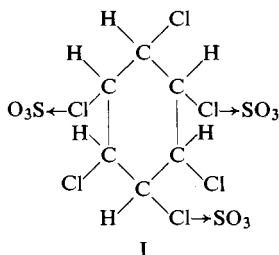
¹⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 942266; Dtsch. Bundes-Pat. 952628; Dtsch. Bundes-Pat. 955231; C. 1957, 268; 6593.

²⁾ P. BAUMGARTEN, Chemie 55, 115 [1942].

³⁾ P. BAUMGARTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1166, 1977 [1925]; 60, 1175 [1926]; H. H. SISLER und L. F. AUDRIETH, J. Amer. chem. Soc. 61, 3392 [1939]; R. APPEL und M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 265, 320 [1951].

Wir konnten zeigen, daß tatsächlich eine Umsetzung nach Gl. (3) möglich ist, wenn man Schwefeltrioxyd mit Hexachlor- oder Hexabromcyclohexanen bei höherer Temperatur zusammenbringt. Bei der Umsetzung wird das Schwefeltrioxyd wahrscheinlich zunächst an das Hexahalogenocyclohexan angelagert. Dabei reagiert Schwefeltrioxyd als Lewis-Säure mit der Lewis-Base Hexahalogenocyclohexan⁴⁾. Bei der Umsetzung von $C_6H_6Cl_6$ mit SO_3 ist offenbar fast vollständiger Ablauf in diesem Sinne möglich. Mit $C_6H_6Br_6$ ist daneben eine beträchtliche Oxydation durch SO_3 zu Brom zu be-

merken. Diese Oxydationsreaktion kann aber auch hier unterdrückt werden, wenn man an Stelle von freiem Schwefeltrioxyd Chlorsulfonsäure verwendet.



Wir halten es für denkbar, daß der SO_3 -Additionsverbindung die Formel I zukommt. Diese könnte so reagieren, daß der im Addukt vorhandene Wasserstoff als Proton zum elektronegativsten Element des Adduktes — dem Sauerstoff — wandert. Die damit erfolgende Elektronenverschiebung würde die Bildung von Wasser,

Schwefeldioxyd und Hexahalogenbenzol bedingen. Die Reaktion könnte aber auch so ablaufen⁵⁾, daß das SO_3 aus dem Hexahalogenocyclohexan ein Hydridion übernimmt, worauf das zurückbleibende Carbeniumion zur Stabilisierung ein Proton abspaltet und so zur Bildung von Wasser, Schwefeldioxyd und Hexahalogenbenzol führt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Hexabromcyclohexan mit Chlorsulfonsäure: 5.60 g Hexabromcyclohexan (10 mMol) wurden in einem 50-ccm-Spitzkölbchen, das mit Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehen und über einen kurzen Kugelhühler mit 3 hintereinander geschalteten Waschflaschen verbunden war, mit 30 ccm Chlorsulfonsäure versetzt. Die Waschflaschen waren mit je 60 ccm *n* NaOH und mit 2 ccm Perhydrol beschickt. Bei geschlossenem Gaseinleitungsrohr wurde langsam im Ölbad erhitzt, bis bei 100–105° eine Gasentwicklung einsetzte. Gleichzeitig trat dann etwas Bromdampf auf; aber diese Bildung von Br_2 fand sehr schnell wieder ein Ende. Wenn die Gasentwicklung nachließ, wurde die Temp. gesteigert und schließlich das Reaktionsgemisch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden gehalten. Nach insgesamt 6 Stdn. wurde das Kölbchen schnell abgekühlt. Dann wurden die noch im Kölbchen vorhandenen Gase durch einen langsamen Strom reinen Stickstoffs in die Vorlagen getrieben. Die vorgelegten Laugenanteile wurden vereinigt und acidimetrisch bestimmt. Das in der Lauge vorhandene Chlorion wurde nach Volhard titriert. Wir fanden einen Verbrauch von 116 ccm *n* NaOH, der von 55 mMol entwickeltem HCl und von 30.5 mMol SO_2 verursacht wurde. Diese Werte zeigen, daß Gl. (1) der Umsetzung sehr weitgehend gerecht wird. Der Kolbeninhalt wurde auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser säurefrei gewaschen und getrocknet. Ausb. 78.5 % d. Th. *Hexabrombenzol* vom Schmp. und Misch-Schmp. 310° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

⁴⁾ L. S. LEVITT, J. org. Chemistry **20**, 1297 [1955], hat darauf hingewiesen, daß viele Oxydationsreaktionen in der organischen Chemie auf solche Säure-Base-Reaktionen zurückgehen.

⁵⁾ Auf diese Möglichkeit des Reaktionsmechanismus hat mich Herr Prof. Dr. R. CRIEGEE hingewiesen.

In einem weiteren Versuch wurden 1.107 g Hexabromcyclohexan (1.98 mMol) mit 10 ccm Chlorsulfonsäure umgesetzt. Die Gasentwicklung begann bei einer Reaktionstemperatur von 110° und dauerte 5½ Stdn. Nach dieser Zeit wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt; dann ließen wir das Gemisch abkühlen und behandelten 1 Stde. mit Stickstoff wie oben beschrieben. Das entstandene SO₂ fingen wir in 0.1 *n* Jodlösung auf, wobei ein Verbrauch von 117.2 ccm anzeigte, daß 98.8 % des theoretisch zu erwartenden SO₂ entbunden worden waren. Ausb. 87 % d. Th. Hexabrombenzol.

Umsetzung von Hexachlorcyclohexanen mit Schwefeltrioxyd: 40 g Hexachlorcyclohexan-Restisomere⁶⁾ wurden in einen eisernen Rollautoklaven von 0.5 l Inhalt eingefüllt und 2 Glasampullen mit je 50 g Schwefeltrioxyd dazugegeben. Dem Autoklaven wurden 20 atü Stickstoff aufgepreßt und dann die Temp. auf die gewünschte Höhe gesteigert. Die Ampullen platzten bei diesem Verfahren, und es stellte sich dann ein Druck ein, der je nach der Reaktionstemp. 80–130 atü betrug. Nach bestimmten Zeiten wurde der Autoklav abgekühlt und das Reaktionsprodukt entnommen. Das in Nadeln anfallende Produkt wurde aus Tetra-chlorkohlenstoff unter Zusatz von wenig Kohle umkristallisiert und erwies sich als Hexachlorbenzol vom Schmp. 226–227°. Bei der Reaktionstemp. von 200° erhielt man nach 15 Stdn. 70–81-proz. Umsetzung nach Gl. (3). Bei 220° genügten 5 Stdn., um 81 % d. Th. Hexachlorbenzol zu erhalten. Bei 250° wurden nach 5 Stdn. 60 % d. Th., nach 8 Stdn. 80 %, nach 10 Stdn. 87 % und nach 15 Stdn. 68 % d. Th. Hexachlorbenzol erhalten.

Umsetzung von Hexabromcyclohexan mit Schwefeltrioxyd: 0.56 g Hexabromcyclohexan (1 mMol) wurden feingepulvert in ein Bombenrohr von 2 cm Durchmesser und 40 cm Länge eingewogen, 0.48 g flüssiges Schwefeltrioxyd (6 mMol) zugefügt und durch Kühlung mit festem Kohlendioxyd eingefroren. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wurde langsam aufgetaut, das Hexabromcyclohexan durch Drehen des Rohres in seinem Innern verteilt und in einem Bombenofen 5 Stdn. auf 100 bis 120° erhitzt. In dem Rohr traten braune Dämpfe von Brom auf. Nach 5 Stdn. wurde das Rohr abkühlen gelassen, geöffnet und der Inhalt mit Wasser auf eine Glasnutsche gespült und abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Tetra-chlorkohlenstoff wurden 0.18 g (33 % d. Th.) Hexabrombenzol vom Schmp. 315° erhalten.

6) Unter Hexachlorcyclohexan-Restisomeren versteht man die insektizid unwirksamen Produkte, die nach der Extraktion des γ -Isomeren (Lindan) aus dem Gesamtreaktionsprodukt, das bei der Anlagerung von Chlor an Benzol entsteht, zurückbleiben.