

# GERHARD GEISELER und RUDOLF KUSCHMIERS<sup>1)</sup>

Zur Kenntnis des Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrids, I

## Darstellung und Reaktionen des Anhydrids

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg  
(Eingegangen am 20. Februar 1958)

Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid läßt sich mit Ausbeuten von 90 % und darüber gewinnen, wenn man die Disulfonsäure mit Phosphoroxychlorid 1 Stde. auf 80° erwärmt. Es reagiert leicht mit Ammoniak, Aminen und Alkoholen.

Vor längerer Zeit wurde im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Überführung aliphatischer Sulfonsäuren in die entsprechenden Sulfochloride<sup>2)</sup> festgestellt, daß Propan-disulfonsäure-(1.3) bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid sehr leicht und mit hohen Ausbeuten in das Anhydrid übergeht. Über cyclische Anhydride aliphatischer Disulfonsäuren ist nur wenig bekannt. C. M. SUTER und I. D. MALKEMUS<sup>3)</sup> erhielten 2-Methyl-propylen-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid aus der Disulfonsäure durch längeres Erhitzen mit Thionylchlorid unter Rückfluß. Äthan-1.2- und Propan-1.3-disulfonsäure-anhydrid wurden von S. M. McELVAIN, A. JELINEK und K. RORIG<sup>4)</sup> als Sublimationsprodukte der Disulfonsäuren im Hochvakuum gewonnen.

Da das Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid als heterocyclische Ringverbindung strukturchemisch und auf Grund seines bifunktionellen Charakters für organische Synthesen von Interesse ist, haben wir seine Herstellung und sein Reaktionsverhalten studiert.

*Herstellung:* Erhitzt man eine konzentrierte wäßrige Lösung der Propan-disulfonsäure-(1.3) etwa 1 Stde. mit Thionylchlorid<sup>4)</sup>, so entsteht quantitativ die weiße kristalline wasserfreie Disulfonsäure vom Schmp. 125–127°. Bei 10 stdg. Erhitzen bildet sich mit etwa 80-proz. Ausbeute das cyclische Anhydrid. Mit Phosphoroxychlorid ist Propan-disulfonsäure-(1.3) bereits nach 1 Stde. bei 80° nahezu quantitativ in das Anhydrid übergegangen. Beim Verreiben mit Phosphorpentachlorid reagiert die Säure äußerst heftig, wobei hauptsächlich Propan-disulfochlorid-(1.3) und nur wenig Anhydrid entstehen. Auch das Anhydrid selbst reagiert mit Phosphorpentachlorid ziemlich schnell unter Bildung des Disulfochlorids, so daß angenommen werden kann, daß ein erheblicher Teil des Sulfochlorids auf dem Wege über die cyclische Verbindung gebildet wird. Die bei der Anhydrierung je nach Wahl des anorganischen Säurechlorids entstehende, mehr oder minder große Menge Disulfochlorid kann mit Chloroform mühelos abgetrennt werden.

Das Disulfonsäure-anhydrid entsteht in geringer Ausbeute auch durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von Propan-disulfochlorid-(1.3) in Trichloräthylen

<sup>1)</sup> R. KUSCHMIERS, Teil der Diplomarb., Univ. Halle 1957.

<sup>2)</sup> G. GEISELER, unveröffentlichte Versuche.    <sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 63, 978 [1941].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 67, 1578 [1945].

mit propan-1.3-disulfonsaurem Natrium. Benutzt man statt des Sulfonats Metall-oxide<sup>5)</sup>, so werden gute bis mäßige Ausbeuten erhalten.

*Eigenschaften:* Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid ist in apolaren Lösungsmitteln unlöslich, in Benzol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Chloroform, Trichloräthylen, Äther und Cyclohexanon sehr wenig, in Acetanhydrid, heißem Diphenyläther, Essigester, Aceton und Dimethylformamid zunehmend leichter löslich. Es fällt auf, daß die gut lösenden Stoffe Carbonylgruppen enthalten. Die Polarität des Lösungsmittels allein entscheidet nicht, denn Acetonitril löst schlecht.

Die nichtcyclischen Anhydride aliphatischer Sulfonsäuren sind außerordentlich hygroskopisch und reagieren sehr leicht mit Wasser und niederen Alkoholen<sup>6)</sup>. Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid ist deutlich beständiger und bildet sich auch leichter. Aus den bei der Sulfochlorierung von Isobutan entstehenden Reaktionsprodukten konnten z. B. geringe Mengen 2-Methyl-propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid isoliert werden<sup>7)</sup>. Ein Zusammenhang zwischen der Beständigkeit und der sechsgliedrigen Ringkonfiguration wird dadurch deutlich.

*Reaktionen:* Leitet man in eine Acetonlösung des Anhydrids Ammoniak ein, so entstehen unter starker Erwärmung drei Substanzen. Der Hauptanteil vom Schmp. 187–188° erweist sich als Propan-ammoniumsulfonat-(1)-sulfamid-(3); daneben bilden sich Propan-disulfamid-(1.3), Schmp. 173°, und propan-1.3-disulfonsaures Ammonium, Schmp. 241°. Das Propan-ammoniumsulfonat-(1)-sulfamid-(3) kann nahezu quantitativ und rein erhalten werden, wenn man das Anhydrid portionsweise in warmem, konzentriertem Ammoniakwasser auflöst.

Durch Reaktion von  $\alpha,\omega$ -Polymethylen-sulfochloriden mit  $\alpha,\omega$ -Polymethylen-diaminen erhält man lineare hochmolekulare wasserlösliche Sulfamide<sup>8)</sup>. Setzt man Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid mit Hexamethyldiamin um, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung ein weißes kristallines Produkt, welches in Wasser vollständig löslich ist. Es handelt sich offenbar um das Ammoniumsulfonat-sulfamid:  $^{\oplus}\text{H}_3\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{NHO}_2\text{S}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_3^{\ominus}$ . Eine nachträgliche Kondensation ließ sich nicht herbeiführen.

Gibt man zu einer Acetonlösung des Anhydrids Pyridin, so fällt ein weißer, hygroskopischer Niederschlag, wahrscheinlich Trimethylensulfonyl-pyridiniumsulfonat, aus. Da Propan-disulfochlorid-(1.3) unter gleichen Bedingungen mit Pyridin keinen Niederschlag gibt, können so geringe Anhydridmengen neben Disulfochlorid nachgewiesen werden.

Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid reagiert mit Alkoholen unter Erwärmung zu Propan-sulfonsäure-(1)-sulfonsäure-(3)-alkylestern, die jedoch nicht rein gefaßt werden können, weil sie zum Teil sofort unter Ätherbildung weiterreagieren. Nach Entfernung des überschüssigen Alkohols verbleiben hygroskopische Kristalle, deren Verseifungszahlen stets zwischen den theoretischen Werten der Säureester und der freien Säure liegen.

Natriumalkoholate in äquimolarer Menge führen das Anhydrid in die Natriumsalze der Halbestere über. Es gelang nicht, durch Äthersolvolyse mit dem Anhydrid Dialkylester herzustellen.

5) Siehe L. FIELD und P. H. SETTLAGE, J. Amer. chem. Soc. 76, 1222 [1954].

6) O. C. BILLETER, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2013 [1905].

7) F. ASINGER und F. EBENEDEK, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 344 [1942].

8) SHUNSUKE MURAHASHI und TAKEO TAKIZAWA, J. Soc. chem. Ind., Japan 47, 784 [1944].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Propan-disulfochlorid-(1.3)* wurde durch Sulfochlorierung von Propan hergestellt und durch Tiefkühlung der Tetrachlorkohlenstofflösung isoliert<sup>9)</sup>. Nach Ausfällung aus warmer Chloroformlösung mit Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 48°.

*Propan-disulfonsäure-(1.3)* entsteht nahezu quantitativ durch 1–2stdg. Erhitzen einer verdünnten methanol. Lösung<sup>10)</sup> des Disulfochlorids. Nach Abdestillieren des Methanolüberschusses und geringer Wassermengen — zum Schluß unter Evakuierung — hinterbleibt ein wasserklarer Sirup; S.Z. 475–535, das entspricht einer 85–95-proz. Säure.

*Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid*

1. Aus *Propan-disulfonsäure-(1.3)* mit *Phosphoroxychlorid*: 220 g sirupöser 91-proz. Propan-disulfonsäure-(1.3) wurden mit 600 g Phosphoroxychlorid unter Rühren 1 Stde. auf 70–80° erwärmt. Nach Abkühlung und Zufügen von 500 ccm Chloroform wurde die Flüssigkeit vom Kristallbrei dekantiert, das Anhydrid nach dem Filtrieren auf der Nutsche zunächst mehrmals mit Chloroform und dann mit Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 160 g kleine weiße, derbe Kristalle (92 % d. Th.); Schmp. 194–195°. Nach Umfällen des Rohproduktes aus Aceton mit Äther oder Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 197°.

Zur Herstellung eines analysenreinen Produktes kristallisiert man aus siedendem Essigester oder fällt aus einer Lösung von Dimethylformamid mit Tetrachlorkohlenstoff. Der erste Weg liefert ein ganz besonders reines Produkt. Es schmilzt bei 198° und färbt sich dabei infolge geringfügiger Zersetzung leicht braun. Es sublimiert bei 0.2 Torr zwischen 160 und 170°, jedoch bereits unter geringfügiger Zersetzung.

$C_3H_6O_5S_2$  (186.2) Ber. C 19.37 H 3.22 S 34.41 VZ 602

Gef. C 19.29 H 3.44 S 33.94 VZ 602

Aus der Waschflüssigkeit konnten 7 g Propan-disulfochlorid-(1.3) isoliert werden. Schmp. 45–47°.

2. Aus *Propan-disulfochlorid-(1.3)* mit *Metalloxyden*: 24 g Propan-disulfochlorid-(1.3), 24 g gelbes Quecksilberoxyd und 25 ccm Trichloräthylen wurden solange unter Rückfluß gekocht, bis die Mischung nicht mehr nach dem Sulfochlorid roch. Die entstandene graubraune Suspension wurde unter Feuchtigkeitsausschluß zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Aceton behandelt und das gelöste Anhydrid mit Tetrachlorkohlenstoff ausgefällt. Ausb. 11 g (61 % d. Th.). Entsprechende Versuche mit PbO, ZnO und MgO unter gleichen Bedingungen ergaben wesentlich niedrigere Ausbeuten.

*Reaktionen des Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrids*

1. Mit *Ammoniak*: In eine Lösung von 9.3 g Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid in 100 ccm Aceton wurde solange Ammoniak eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfiel (etwa 10 Min.). Nach dem Abnutschen des gebildeten Kristallbreis wurde zweimal mit Aceton gewaschen, der verbliebene Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung bis zur Kristallhautbildung eingedampft. Aus den Acetonlösungen konnten 1.9 g *Disulfamid* isoliert werden. Ausb. 19 % d. Th., Schmp. 171° (Schmp. der reinen Verbindung 173°). Aus der wäßrigen Lösung schied sich beim Auskristallisieren *Propan-ammoniumsulfonat-(1)-sulfamid-(3)* ab, Ausb. 6.2 g (57 % d. Th.), Schmp. nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol/Chloro-

<sup>9)</sup> F. ASINGER, W. SCHMIDT und F. EBENEDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 34 [1942].

<sup>10)</sup> A. L. FOX, Amer. Pat. 2319121 [1940]; C. A. **37**, 5986 [1943]; I. G. Farbenindustrie A. G., K. SMEYKAL und E. BÖCK, Dtsch. Reichs-Pat. 742927 [1941]; C. **1944** I, 830.

form 187–188°. Aus der wäßrigen Mutterlauge wurden 0.6 g *Diammoniumsulfonat* gewonnen (6 % d. Th.), Schmp. 237° (die reine Verbindung schmilzt bei 240°).

Zu 200 ccm konz. wäßrigem Ammoniak wurden unter Rühren und schwachem Erwärmen portionsweise 9.3 g Anhydrid gegeben. Nachdem sich das Anhydrid aufgelöst hatte, wurde filtriert und eingedampft. Ausb. 11 g Propan-ammoniumsulfonat-(1)-sulfamid-(3) (fast quantitativ). Schmp. 188°. Leicht löslich in Wasser, mäßig in Dimethylformamid und heißem Methanol, wenig oder garnicht in Aceton, Chloroform und unpolaren Lösungsmitteln.

$C_3H_{12}N_2O_5S_2$  (220.3) Ber. C 16.35 H 5.45 N 12.72 S 29.11

Gef. C 16.53 H 5.57 N 12.22 S 28.75

2. *Mit Pyridin*: 9.3 g Anhydrid, gelöst in 50 ccm wasserfreiem Dimethylformamid, wurden mit 3.95 g frisch destilliertem, trockenem Pyridin versetzt. Durch 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ sich das Pyridiniumsulfonat ausfällen. Der Niederschlag wurde mehrmals mit Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, war aber nur schwer vom anhaftenden Pyridin zu befreien; er wurde über  $P_2O_5$  i. Vak. getrocknet. Schmp. 195°; VZ 392 (theoret. 423). Der trockene Rückstand zerfloß schnell unter Wasseraufnahme.

3. *Mit Natriummethylat*: Zu 9.3 g Anhydrid in 250 ccm wasserfreiem Dimethylformamid fügte man bei 5° die äquivalente Menge methanol. Natriummethylats. Es fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Der verschlossene Kolben wurde bei  $-20^\circ$  belassen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hatte, die klare Flüssigkeit abgegossen und dann noch mehrmals mit Dimethylformamid und Chloroform bei gleicher Temperatur dekantierend gewaschen. Zum Schluß wurde die Fällung mit wenig Chloroform auf eine dichte Fritte gespült, weitgehend abgesaugt und der Rest des Chloroforms i. Vak. entfernt. Es blieb eine weiße, leicht pulverisierbare Masse zurück, die in Wasser leicht, in Dimethylformamid wenig und in anderen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich war.

$NaC_4H_9O_6S_2$  (240.2) Ber. C 20.00 H 3.75 S 26.69 Na 9.58 VZ 234

Gef. C 19.31 H 3.94 S 26.20 Na 9.50 VZ 234