

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und MANFRED HOPPE¹⁾

Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht, IX²⁾

Zum Problem der Sulfochlorierung am tertiären Kohlenstoffatom

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle
und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 1. Juli 1958)

Die Ergebnisse von HELBERGER und Mitarbb., nach denen bei der Sulfochlorierung von Isobutylchlorid nur das tert. Sulfochlorid entsteht, und die Vermutung, daß auch bei der Sulfochlorierung von Isoamylchlorid nur Substitution am tert. C-Atom stattfindet, werden widerlegt. — Es wurden die sich vom Isobutylchlorid bzw. 4-Chlor-2-methyl-butan ableitenden Sulfochloride, die entsprechenden Chlorsulfonsäuren und Sultone sowie verschiedene Derivate hergestellt und mit den Produkten der Sulfochlorierung und den aus ihnen gewonnenen analogen Derivaten verglichen. — Substitution des tert. gebundenen Wasserstoffatoms bei verzweigten Chloralkanen findet nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung in Übereinstimmung mit früheren Feststellungen an verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen nicht statt.

In einer früheren Untersuchung hatte der eine von uns (A.) mit F. EBENEDER³⁾ gezeigt, daß bei der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Isobutan im ultravioletten Licht ausschließlich primäres Isobutansulfochlorid entsteht und Sulfochlorierung am tert. Kohlenstoff nicht stattfindet. Auf Grund dieses Versuchsergebnisses wurde damals vermutet, daß ganz allgemein die Bildung von tert. Sulfochloriden bei der Sulfochlorierung verzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe nicht erfolgt.

Einige Jahre später berichteten HELBERGER und Mitarbb.⁴⁾, daß sie bei ihren Arbeiten zur Sulfochlorierung von Alkylchloriden verzweigter Natur wie Isobutylchlorid und Isoamylchlorid (4-Chlor-2-methyl-butan) Resultate erhielten, die auf eine praktisch ausschließliche Bildung von tert. Sulfochloriden hindeuten.

Nach erfolgter Sulfochlorierung führten die Autoren die entsprechenden Chloralkansulfochloride durch Hydrolyse in Chloralkansulfonsäuren über, aus denen sie durch thermische Abspaltung von Chlorwasserstoff Sultone zu erhalten versuchten.

¹⁾ Dissertat. Univ. Halle 1958.

²⁾ VIII. Mittell.: F. ASINGER, H. ECKOLDT und G. RICHTER, J. prakt. Chem. [4] 2, 233 [1955].

³⁾ F. ASINGER und F. EBENEDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 344 [1942].

⁴⁾ I. H. HELBERGER, G. MANECKE und H. M. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 562, 23 [1949].

Während aus dem Sulfochlorierungsprodukt des 4-Chlor-2-methyl-butans auf diese Weise mit etwa 80-proz. Ausbeute ein Sulton resultierte, verliefen die analogen Versuche beim Sulfochlorierungsprodukt des Isobutylchlorids negativ.

Aus diesem Grund schlossen sie, daß das Isobutylchlorid am tert. Kohlenstoffatom sulfochloriert wird, da die bei der Hydrolyse zu erwartende 1-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(2) in Analogie zu den bei der 1-Chlor-propan-sulfonsäure-(2) gemachten Beobachtungen⁴⁾ kein Sulton zu liefern vermag.

Sie hielten es hierauf für durchaus möglich, daß es sich auch beim Sulfochlorierungsprodukt des Isoamylchlorids um ein tert. Sulfochlorid gehandelt haben kann. Dieses ist nach der Hydrolyse infolge der 1.3-Stellung von Chlor und Sulfonsäuregruppe in der Lage, unter Bildung eines Fünfringes ein Sulton zu liefern.

Der exakte Konstitutionsbeweis für das in Frage stehende Isopentansulton ist zwar von den Autoren in Aussicht gestellt worden, liegt bisher jedoch noch nicht vor.

In neuester Zeit konnten R. B. SCOTT und M. S. HELLER⁵⁾ aus dem Sulfochlorierungsprodukt von 2.3-Dimethyl-butan (Biisopropyl) nur das primäre Monosulfochlorid, also das 2.3-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(1)-chlorid, nicht aber das isomere tert. Sulfochlorid erhalten.

Zur endgültigen Klärung der Frage nach der Sulfochlorierbarkeit des tert. Kohlenstoffatoms, die uns im Zusammenhang mit der technischen Ausführung der Reed-schen Reaktion von Bedeutung erschien, haben wir weitere Versuche ausgeführt.

Zuerst untersuchten wir die thermische Beständigkeit synthetisch hergestellter tert. Sulfochloride im Vergleich zu den primären bzw. sekundären Isomeren.

Die Resultate dieser Arbeiten, über die wir demnächst berichten werden, haben gezeigt, daß tert. Sulfochloride synthetisch sehr schwierig und nur mit schlechten Ausbeuten zugänglich sind. Ist ihre thermische Beständigkeit auch geringer als die der sekundären oder primären Isomeren, so darf man jedoch bei der destillativen Aufarbeitung der Sulfochlorierungsprodukte von Isoparaffinen keineswegs mit einer quantitativen „Desulfurierung“ der ursprünglich gebildeten tert. Sulfochloride unter Bildung von Alkylchloriden bzw. Olefinen und Chlorwasserstoff rechnen.

Wir haben daher sowohl die Versuche von HELBERGER und Mitarbb.⁴⁾ über die Sulfochlorierung von Isobutylchlorid und Isoamylchlorid wiederholt als auch alle dabei nach der Hydrolyse theoretisch zu erwartenden Chlorsulfonsäuren bzw. Sultone synthetisch hergestellt und mit den aus den Sulfochlorierungsprodukten erhaltenen verglichen. Dabei ergab sich als wichtigstes Ergebnis, daß es entgegen den Befunden der obengenannten Autoren mit gewissen Vorsichtsmaßregeln ohne weiteres möglich ist, aus der durch Verseifung des Sulfochlorierungsproduktes von Isobutylchlorid entstehenden Chlorisobutan-sulfonsäure durch Erhitzen unter 5 Torr mit etwa 65-proz. Ausbeute das 2-Methyl-propan-sulton zu erhalten. Es ist identisch mit dem von SMITH⁶⁾ und Mitarbb. durch Erhitzen der 3-Hydroxy-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1) hergestellten Sulton und wurde auch von uns mit etwa 70-proz. Ausbeute durch Er-

⁵⁾ J. org. Chemistry 20, 1159 [1955].

⁶⁾ C. W. SMITH, D. C. NORTON und S. A. BELLARD, J. Amer. chem. Soc. 75, 748 [1953], 137*

hitzen einer synthetisch hergestellten 3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1) eindeutiger Konstitution gewonnen.

Damit war festgestellt, daß das einheitliche Chloralkansulfochlorid, welches bei der Sulfochlorierung von Isobutylchlorid erhalten wird, das 3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)-chlorid und nicht das isomere tert. Sulfochlorid darstellt.

Ganz analog fand auch beim Isoamylchlorid (4-Chlor-2-methyl-butan) keine Sulfochlorierung am tert. Kohlenstoffatom statt; es bildete sich ausschließlich das 4-Chlor-2-methyl-butan-sulfonsäure-(1)-chlorid, welches nach Hydrolyse und thermischer Dehydrohalogenierung der betreffenden Chlorisopentansulfonsäure mit etwa 75-proz. Ausbeute ein einheitliches Sulton ergab. Es konnte durch Vergleich mit den beiden theoretisch möglichen, synthetisch hergestellten Isopentansultonen an Hand von Derivaten, aus Methanolysegeschwindigkeitsmessungen und durch IR-Aufnahmen eindeutig als das 2-Methyl-butan-sulton-(1.4) charakterisiert werden.

Demnach wird auch bei der Sulfochlorierung solcher Chlorparaffine, bei denen ein richtunggebender Einfluß des Chlors auf den Eintritt der Sulfochloridgruppe nicht auszuschließen ist, tert. gebundener Wasserstoff nicht substituiert.

Auf Grund dieser Ergebnisse und der früheren Feststellungen³⁾ sowie der später von anderen Autoren⁵⁾ bestätigten Tatsache, daß tert. Kohlenstoffatome in verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen nicht sulfochloriert werden, darf man nun endgültig annehmen, daß eine Sulfochlorierung am tert. Kohlenstoffatom wohl aus sterischen Gründen unterbleibt.

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER DEFINIERTEN CHLORALKANSULFOCHLORIDE SOWIE DER SICH VON IHNEN ABLEITENDEN SULTONE

Die im Verlauf dieser Untersuchung hergestellten Verbindungen sind mit wenigen Ausnahmen in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Das 3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)-chlorid wurde auf folgendem Wege gewonnen: Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Methallylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd konnte das 3-Chlor-1-brom-2-methyl-propan erhalten werden. Mit wäßrig-methanolischem Kaliumrhodanid ließ sich das Brom gegen die Rhodanidgruppe austauschen. Das so gewonnene 3-Chlor-1-rhodan-2-methyl-propan ergab bei der oxydierenden Chlorierung mit guter Ausbeute das 3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)-chlorid, aus dem durch Kochen mit Wasser die entsprechende Chloralkansulfonsäure entstand. Aus der wasserfreien Säure wurde das 2-Methyl-propan-sulton-(1.3) durch Erhitzen bei 5 Torr gewonnen. Es destillierte dabei sehr langsam über. Unter den von HELBERGER angegebenen Bedingungen (15 Torr) konnte trotz Chlorwasserstoff-Abspaltung kein definiertes Sulton erhalten werden. Das Sulton ergab mit Pyridin ein scharf schmelzendes Betain.

Zur Darstellung der 1-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(2) wurde aus Methallylchlorid durch Hydratisierung mit 80-proz. Schwefelsäure bei 5–10° das 1-Chlor-2-hydroxy-2-methyl-propan hergestellt, das mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure das tert. Bromid lieferte. Dessen Thiuroniumsalz ergab bei der alkalischen Spaltung in befriedigender Ausbeute das tert. Mercaptan, aus dem durch Oxydation mit 30-

proz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig die tert. Chloralkansulfonsäure gewonnen wurde. Aus der Sulfonsäure ließ sich in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen kein Sulton erhalten.

Das sechsgliedrige 2-Methyl-butan-sulton-(1.4) konnte auf folgendem Wege hergestellt werden: In die ätherische Lösung der aus Methallylchlorid mit überschüssigem Magnesium erhaltenen Grignard-Verbindung wurde durch Einwirkung von Formaldehyd in guter Ausbeute 2-Methyl-buten-(1)-ol-(4) gewonnen. Durch Anlagerung von Natriumhydrogensulfit an den ungesättigten Alkohol in Gegenwart von Benzoylperoxyd bzw. von tert. Butylperbenzoat entstand in sehr guter Ausbeute das Natriumsalz der 4-Hydroxy-2-methyl-butan-sulfonsäure-(1). Die freie Hydroxysäure ließ sich leicht in das Sulton überführen. Diese erstmalig in definierter Form dargestellte Verbindung destillierte bei 15 Torr zwischen 155 und 157° über. Sie ist eine farblose und geruchlose, leicht viskose Flüssigkeit und ergibt mit Pyridin ein scharf schmelzendes und gut kristallisiertes Betain.

Zur Darstellung des 2-Methyl-butan-sultons-(2.4) wurde β -Chlor-propionsäure-äthylester mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt und mit hoher Ausbeute das 4-Chlor-2-hydroxy-2-methyl-butan erhalten. Aus dem tert. Alkohol ließ sich nach Veresterung mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure durch Reaktion des Bromids mit Thioharnstoff und anschließende Alkalisplaltung das tert. Mercaptan gewinnen. Die Oxydation in Eisessig führte bequem zur 4-Chlor-2-methyl-butan-sulfonsäure-(2). Durch Erhitzen der tert. Säure konnte das Sulton leicht und ohne Schwierigkeiten gewonnen werden. Es destillierte bei 15 Torr zwischen 158 und 161° über und gab wie das isomere Sulton-(1.4) ein scharf schmelzendes kristallisiertes Betain.

BILDUNG VON SULTONEN AUS DEN REAKTIONSPRODUKTEN DER SULFOCHLORIERUNG DES 1-CHLOR-2-METHYL-PROPANS UND DES 4-CHLOR-2-METHYL-BUTANS

Isobutylchlorid und Isoamylchlorid, nach HELBERGER⁴⁾ sulfochloriert, ergaben bei der Rektifikation im Vakuum einheitliche Destillate. Das Sulfochlorid des Isobutylchlorids lieferte mit Ammoniak, Phenylhydrazin und α -Naphthylamin scharf schmelzende kristalline Derivate. Aus der durch Hydrolyse des Chlorisobutansulfochlorids erhaltenen Sulfonsäure konnte beim Erhitzen auf dem Ölbad unter Einhaltung eines Drucks von 15 Torr in Übereinstimmung mit HELBERGER kein einheitliches Sulton erhalten werden. Als Destillat gingen nur einige wenige Tropfen einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit über. Erst nach Verminderung des Drucks auf 5 Torr gelang es bei vorsichtiger Destillation, aus der Säure ein einheitlich siedendes Sulton zu gewinnen. Offenbar ist die Säure thermisch recht empfindlich. Brechungsindex und Schmelzpunkt stimmten mit den entsprechenden Werten des von C. W. SMITH aus der 3-Hydroxy-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1) hergestellten 2-Methyl-propan-sultons-(1.3) überein. Das Sulton ergab mit Pyridin ein gut kristallisiertes und scharf schmelzendes Betain. Das aus der Sulfochlorierung des Isoamylchlorids gewonnene Sulfochlorid wurde im Vakuum rektifizierend destilliert und durch mehrstündiges Kochen mit destilliertem Wasser in die Chloralkansulfonsäure übergeführt. Aus der sirupösen Säure entstand das Sulton durch Erhitzen auf 200°. Es destillierte bei 15 Torr

zwischen 155 und 157°. Durch Kochen mit Wasser ging es in die Hydroxysulfonsäure über, mit Pyridin ergab es in ausgezeichneter Ausbeute ein gut kristallisiertes, scharf schmelzendes Betain.

In den Tabellen 1 und 2 sind die physikalischen Eigenschaften der synthetisch und der aus den Sulfochlorierungsprodukten erhaltenen Verbindungen sowie ihrer Derivate untereinander verglichen. Man erkennt aus den Daten, daß bei der Sulfochlorierung des Isobutylchlorids und des 4-Chlor-2-methyl-butans der tert. gebundene Wasserstoff nicht substituiert wird, sondern nur die primären Sulfochloride entstehen.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften des synthetisierten und des durch Sulfochlorierung von Isobutylchlorid erhaltenen Sulfochlorids sowie der aus ihnen erhaltenen Sultone und Derivate

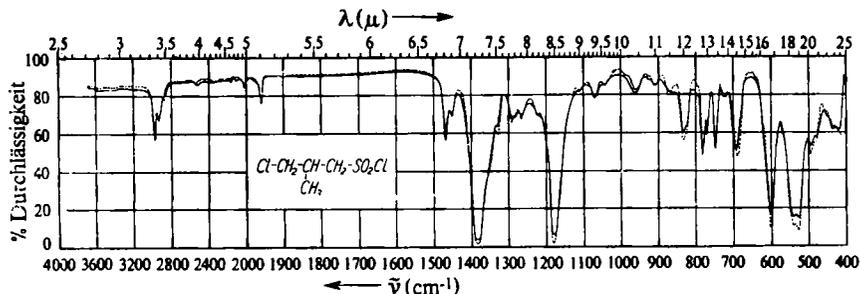
Sulfochlorid	Sdp. ₅	n_D^{20}	Sulfamid Schmp.	α -Naphthylamid Schmp.	Phenylhydrazid Schmp.
3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)-chlorid	100.5—101°	1.4860	29.0°	96.5°	97.5°
Sulfochlorierungsprodukt des Isobutylchlorids	100—101°	1.4862	29.0°	96.5°	97.5°
Sulton	Sdp. ₅	Schmp.	n_D^{20}	d_4^{30}	Schmp. des Betains mit Pyridin
2-Methyl-propan-sulton-(1.3)	137—139°	29°	1.4520	1.2932	224.3°
Sulton aus dem Sulfochlorierungsprodukt	137—138°	29°	1.4520	1.2932	224.3°

Tab. 2. Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Methyl-butansultone und des aus dem Sulfochlorierungsprodukt von 4-Chlor-2-methyl-butan erhaltenen Sultons sowie ihrer Derivate

Sultone	Sdp. ₅	Betain mit Pyridin Schmp.	Phenylhydrazinsalz d. Hydroxysulfonsäure Schmp.	Halbwertszeit d. Methanolyse einer 0.05 m Lösg. b. 100° in Min.
2-Methyl-butan-sulton-(1.4) (Sulton der 4-Hydroxy-2-methyl-butan-sulfonsäure-(1))	Sdp. ₅ 155—157° n_D^{20} 1.4612 d_4^{30} 1.2516	195°	84.6°	384
2-Methyl-butan-sulton-(2.4) (Sulton der 4-Hydroxy-2-methyl-butan-sulfonsäure-(2))	Sdp. ₅ 158—161° n_D^{20} 1.4536 d_4^{30} 1.2170	181°	nicht kristallisiert	98.9
Sulton aus dem Sulfochlorierungsprodukt des 4-Chlor-2-methyl-butans	Sdp. ₅ 155—157° n_D^{20} 1.4612 d_4^{30} 1.2517	195°	84.5°	384

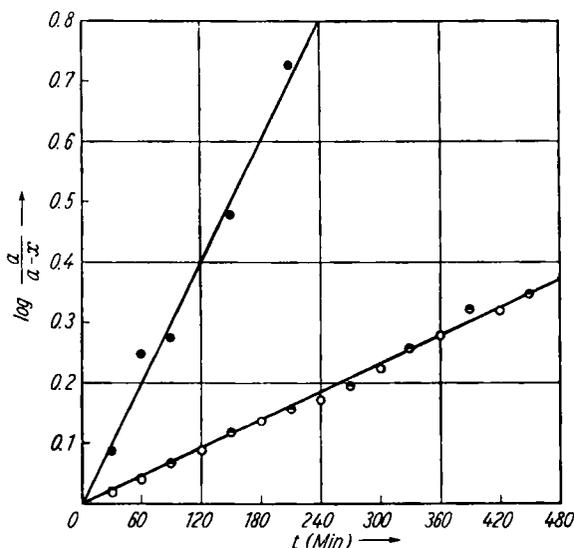
Der falsche Schluß von HELBERGER und Mitarbb. ist darauf zurückzuführen, daß es ihnen nicht gelang, die durch Hydrolyse des Sulfochlorids entstandene freie Sulfonsäure in das 2-Methyl-propan-sulton-(1.3) überzuführen, welches im Gegensatz zu den bislang bekannten Sultonen nur durch vorsichtige Arbeitsweise gewonnen werden

kann. In Abbild. 1 sind die IR-Spektren des 3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)-chlorids und des durch Sulfochlorierung gewonnenen Sulfochlorids wiedergegeben. Beide sind völlig identisch.



Abbild. 1. IR-Spektren des 3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)-chlorids (—) und des Sulfochlorierungsproduktes des Isobutylchlorids (---)

Einen weiteren Beweis dafür, daß auch die Sulfochlorierung des 4-Chlor-2-methyl-butans nur zum primären Sulfochlorid führt, brachten Messungen der Alkoholgeschwindigkeit aller zu vergleichenden Sultone.



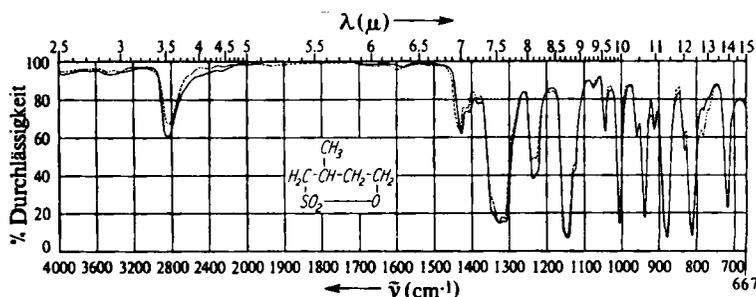
Abbild. 2. Kinetische Daten der Methanolyse bei 100° des ● 2-Methyl-butan-sultons-(2,4), ○ 2-Methyl-butan-sultons-(1,4) und ● des Sultons aus dem Sulfochlorierungsprodukt von 4-Chlor-2-methyl-butan

Nach den Untersuchungen von HELBERGER und Mitarbb.⁷⁾ am 1,4- und 1,3-Butan-sulton ergibt sich, daß die Methanolysegeschwindigkeit von sechsgliedrigen Sultonen wesentlich kleiner als diejenige von fünfgliedrigen ist. Dieser Unterschied zeigt sich auch bei den beiden 2-Methyl-butansultonen. 2-Methyl-butan-sulton-(1,4) ist bei der Methanolyse wesentlich reaktionsträger als das 2,4-Isomere. In Abbild. 2 sind die

⁷⁾ J. H. HELBERGER, R. HEYDEN und H. WINTER, Liebigs Ann. Chem. 585, 147 [1954].

Methanolysengeschwindigkeiten der 2-Methyl-butansultone untereinander verglichen. Man erkennt daraus, daß die Methanolysengeschwindigkeit des Sultons aus dem Produkt der Sulfochlorierung von 4-Chlor-2-methyl-butan gleich derjenigen des 2-Methyl-butan-sultons-(1.4) ist (vgl. auch die Halbwertszeitangaben in Tab. 2).

Das gleiche Ergebnis folgt aus den IR-Spektren dieser beiden Methyl-butan-sultone, die identisch sind (s. Abbild. 3).



Abbild. 3. IR-Spektren des 2-Methyl-butan-sultons-(1.4) (—) und des Sultons aus dem Sulfochlorierungsprodukt von 4-Chlor-2-methyl-butan (----)

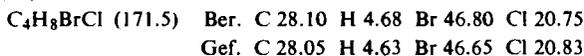
Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen folgt somit eindeutig, daß bei der Sulfochlorierung chlorierter Isoparaffine keine tert. Sulfochloride gebildet werden und die Substitutionsverhältnisse sich in keiner Weise von jenen unterscheiden, die bei der Sulfochlorierung verzweigter, nicht chlorierter Paraffinkohlenwasserstoffe bereits früher aufgeklärt wurden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

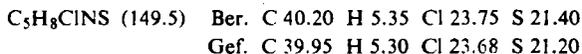
I. Synthese der Isobutansultone

1. 2-Methyl-propan-sulton-(1.3):

3-Chlor-1-brom-2-methyl-propan: In 430 g getrocknetes *Methallylchlorid* wurde in Gegenwart von 9 g Benzoylperoxyd bei 5–10° *Bromwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion, Waschen mit Wasser und Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Bromid i. Vak. über eine 1-m-Kolonne bei einem Rücklaufverhältnis 1:8 rektifizierend destilliert. Ausb. 400 g (49% d. Th.). Sdp.₃₄ 65–66°, Sdp.₇₆₀ 152 bis 154°, n_D^{20} 1.4810, d_4^{20} 1.4798.



3-Chlor-1-rhodan-2-methyl-propan: In eine siedende Mischung von 288 g *Kaliumrhodanid* (3 Mol), 900 ccm Methanol und 100 ccm Wasser ließ man unter Rühren im Verlauf von 90 Min. 513 g (3 Mol) *3-Chlor-1-brom-2-methyl-propan* eintropfen. Nach weiterem 5stdg. Sieden war die Reaktion beendet. Das ausgefallene Kaliumbromid wurde abfiltriert, das Filtrat destillativ vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand nach Waschen mit Wasser und Trocknen i. Vak. rektifiziert. Ausb. 320 g (71.9% d. Th.). Sdp.₁ 77°, n_D^{20} 1.4994.



3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)-chlorid: In eine Suspension von 148.5 g (1 Mol) *3-Chlor-1-rhodan-2-methyl-propan* in 1000 ccm Wasser wurde ein kräftiger *Chlor*-Strom geleitet, wobei die Temperatur in wenigen Min. auf 50 bis 60° anstieg. Nach 3½ Stdn. war die Reaktion beendet (bleibende Grünfärbung). Das rohe Sulfochlorid setzte sich am Boden ab, wurde abgetrennt, in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und nach Entgasung des Lösungsmittels in Gegenwart einer Spatelspitze Kaliumcarbonat i. Vak. fraktioniert. Ausb. 140.5 g (74 % d. Th.). Sdp.₅ 100.5–101.0°, n_D^{20} 1.4860.

C₄H₈Cl₂O₂S (191.1) Ber. C 25.14 H 4.22 Cl 37.11 S 16.78
Gef. C 25.30 H 4.19 Cl 37.40 S 16.84

Derivate:

a) *3-Chlor-2-methyl-propan-sulfamid-(1)*: In 15 ccm flüssiges *Ammoniak* ließ man langsam unter Umschütteln 5 g des *Sulfochlorids* eintropfen. Nach Aufarbeitung verblieb das *Sulfamid* als goldgelbes, viskoses Öl, das langsam kristallisierte. Schmp. 29.6°.

C₄H₁₀ClNO₂S (171.5) Ber. C 28.00 H 5.82 N 8.15 S 18.65
Gef. C 28.18 H 5.78 N 8.15 S 18.71

b) *N-(α-Naphthyl)-3-chlor-2-methyl-propan-sulfamid-(1)*: 7.15 g *α-Naphthylamin* wurden mit 4.77 g des *Sulfochlorids* in 25 ccm Äther 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt ergab nach wiederholtem Umkristallisieren ein reines *N-(α-Naphthyl)-sulfamid* vom Schmp. 96.5°.

C₁₄H₁₆ClNO₂S (297.5) Ber. C 56.50 H 5.38 N 4.71 S 10.78
Gef. C 56.41 H 5.34 N 4.72 S 10.72

c) *N-Phenyl-3-chlor-2-methyl-propan-sulfohydrazid-(1)*: 5.4 g *Phenylhydrazin* wurden mit 4.77 g des *Sulfochlorids* in Äther 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt verblieb nach Aufarbeitung als krist. Produkt und hatte nach Umkristallisation den Schmp. 97.5°.

C₁₀H₁₅ClN₂O₂S (262.5) Ber. C 45.70 H 5.68 N 10.66 S 12.20
Gef. C 45.71 H 5.47 N 10.62 S 12.13

3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1): 150 g *3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)-chlorid* wurden 5 Stdn. mit 250 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung der verd. Salzsäure durch Destillation i. Vak. verblieb die *Sulfonsäure* als goldgelbe, viskose Flüssigkeit. Ausb. 129.5 g (96 % d. Th.).

C₄H₉ClO₃S (172.5) Ber. C 27.90 H 5.21 Cl 20.30 S 18.55 SZ 328
Gef. C 27.60 H 5.14 Cl 20.05 S 18.36 SZ 327

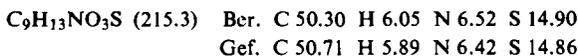
2-Methyl-propan-sulton-(1.3): 75 g *3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1)* wurden im Destillationskolben mit Claisenaufsatz bei 15 Torr erhitzt. Bei 200–210° begann die HCl-Entwicklung, jedoch gingen nur wenige Tropfen eines sauren Destillates über. Erst bei 5 Torr destillierte bei 137–139° das *Sulton* als gelbliches Öl über. Nach Reinigung mit Wasser wurde das reine Sulton erhalten. Ausb. 41.4 g (69 % d. Th.). Sdp.₅ 137–138°, n_D^{20} 1.4520, d_4^{20} 1.2932. Schon nach kurzem Stehenlassen kristallisierte das Sulton in Form blättchenförmiger Kristalle. Schmp. ca. 29°. Es verfärbte sich langsam.

C₄H₉O₃S (136.2) Ber. C 35.30 H 5.88 S 23.52 Gef. C 35.38 H 5.72 S 23.42

Dargestellt wurde die Verbindung schon auf anderem Wege⁶⁾. Durch Kochen mit Wasser ging das Sulton in die Hydroxysulfonsäure über.

Reaktion mit Pyridin: 1 g des Sultons wurde auf dem Wasserbad mit 1 g Pyridin erwärmt. Nach heftig einsetzender Reaktion begannen sich sofort Kristalle abzusetzen. Nach Waschen

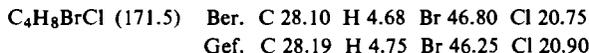
mit Äther und Umkristallisation aus Äthanol wurde das *Betain* in Form weißer Kristalle erhalten. Schmp. 224.5°.



2. 1-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(2)

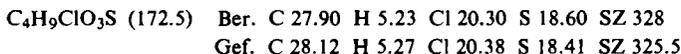
1-Chlor-2-brom-2-methyl-propan: Zu 543 g (6 Mol) *Methallylchlorid* wurden tropfenweise 735 g 80-proz. Schwefelsäure gefügt. Nach 2½stdg. Rühren wurde das Reaktionsprodukt über 6 l Eiswasser aufgearbeitet und das Rohprodukt über eine 1-m-Füllkörperkolonne destilliert. Ausb. 266 g (33.6 % d. Th.) *Chlorhydrin* vom Sdp.₇₆₀ 126.8°.

213 g (2 Mol) des *Chlorhydrins* wurden mit 610 g (3.6 Mol) 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* versetzt und die Mischung 1 Stde. unter gelindem Erwärmen auf einem Dampfbad gerührt. Das rohe Bromid wurde mit Eiswasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und über eine 40-cm-Vakuumkolonne, gefüllt mit Sattelkörpern, destilliert. Ausb. 190 g (56.5 % d. Th.) *1-Chlor-2-brom-2-methyl-propan*. Sdp.₇₆₅ 127–128°, d_4^{20} 1.4420, n_D^{20} 1.4742.



*1-Chlor-2-mercapto-2-methyl-propan*⁸⁾: Einer Lösung von 190 g (2.5 Mol) *Thioharnstoff* in 150 ccm Wasser ließ man unter intensivem Rühren innerhalb 1 Stde. 343 g (2 Mol) *1-Chlor-2-brom-2-methyl-propan* zutropfen. Die Mischung wurde alsdann 3 Stdn. auf 80–90° gehalten, wobei die durch Nebenreaktion entstehenden Olefine abdestillierten. Nach Abkühlen auf 35–40° ließ sich aus dem gebildeten *N*-[1-Chlor-2-methyl-propyl-(2)]-thioharnstoff-hydrobromid durch Zugabe von 25-proz. Natronlauge das *1-Chlor-2-methyl-2-mercapto-propan* freimachen. Das gewaschene und getrocknete Produkt wurde über eine 40-cm-Vakuumkolonne abdestilliert. Ausb. 122 g (49 % d. Th.). Sdp.₁₅ 47–49°. Das Mercaptan stellt eine schwach gelbliche, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit dar.

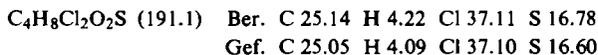
*1-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(2)*⁹⁾: Eine Mischung aus 124.5 g des vorstehenden *Mercaptans* (1 Mol) und 125 ccm Eisessig wurde zwischen 40 und 50° unter gutem Rühren im Verlauf von 60 Min. in eine Lösung von 500 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 500 ccm Eisessig gegeben. Nach 1stdg. Erhitzen auf 60–70° verblieb nach Entfernung der Essigsäure i. Vak. die tert. *Sulfonsäure* als goldgelbes, viskoses Öl. Ausb. 289 g (84 % d. Th.).



Die tert. Sulfonsäure ergab beim Erhitzen i. Vak. unter gleichen Bedingungen, wie bei der 3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1) beschrieben, kein Sulton.

II. Sulfochlorierung von Isobutylchlorid

In 500 g *Isobutylchlorid* wurde unter Bestrahlung mit einer 500-Watt-Lampe 40 Stdn. eine Mischung von 4.5 l *SO*₂ und 3 l *Chlor* pro Stde. eingeleitet. Aus dem Reaktionsprodukt konnten 404 g (39.2 % d. Th.) *Sulfochlorid* erhalten werden. Sdp.₅ 100–101°, n_D^{20} 1.4862.



Das Sulfochlorid ergab mit Ammoniak, α -Naphthylamin und Phenylhydrazin die gleichen Derivate wie das zuvor beschriebene synthetische Sulfochlorid.

⁸⁾ H. RHEINOLDT, F. MOTT und E. NOTZKUS, J. prakt. Chem. 134, 270 [1932].

⁹⁾ H. J. BACKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 215 [1935].

Chlorisobutansulfonsäure: 191 g des durch Sulfochlorierung gewonnenen Isobutylsulfchlorids wurden mit 200 ccm destilliertem Wasser 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach destillativer Entfernung der verd. Salzsäure verblieben 178 g (91.5 % d. Th.) Sulfonsäure.

C₄H₉ClO₃S (172.5) Ber. C 27.90 H 5.23 Cl 20.30 S 18.60 SZ 328
Gef. C 27.72 H 5.16 Cl 20.00 S 18.42 SZ 326.5

2-Methyl-propan-sulton-(1.3): Auch hier führte, wie bei der 3-Chlor-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1), die thermische Behandlung bei 15 Torr trotz stärkerer HCl-Entwicklung zu keiner Sultonbildung. Es gingen ebenfalls nur wenige Tropfen einer stark sauren Flüssigkeit über. Bei 5 Torr und einer Badtemperatur von 200° ließ sich dann jedoch das Sulton gewinnen. 87 g (0.5 Mol) Sulfonsäure ergaben 41.6 g (63 % d. Th.) schwach gelblich gefärbtes *2-Methyl-propan-sulton-(1.3)* vom Sdp.₅ 137–139°, n_D^{20} 1.4520, d_4^{20} 1.2932.

C₄H₈O₃S (136.2) Ber. C 35.27 H 5.88 S 23.52 Gef. C 35.10 H 5.68 S 23.40

Nach längerer Zeit kristallisierte das Sulton. Schmp. ca. 29°. Durch Kochen mit Wasser wurde das Sulton in 30 Min. in die Säure übergeführt.

In Pyridin ergab das Sulton ein Betain vom Schmp. 224.3° und zeigte in Mischung mit dem Betain des synthetisch dargestellten *2-Methyl-propan-sultons-(1.3)* vom Schmp. 224.3° keine Depression.

III. Synthese der Methyl-butansultone

1. *2-Methyl-butan-sulton-(1.4)*

*2-Methyl-buten-(1)-ol-(4)*¹⁰⁾: Auf 120 g Magnesiumspäne ließ man eine Lösung von 271.5 g (3 Mol) *Methallylchlorid* in 800 ccm trockenem Äther tropfen. Die Reaktion setzte nach Zugabe von Äthylbromid sofort ein. Zur Unterdrückung der Wurtzchen Synthese wurde gut gekühlt und das Magnesium im Überschuß angewandt. Nach beendeter Zugabe wurde 30 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und 90 g (3 Mol) *Formaldehyd* eingeleitet und alsdann das Gemisch auf Eiswasser gegeben, mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert und die äther. Schicht abgetrennt. Nach Entsäuerung mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung, Waschen mit Wasser und Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand über eine 1-m-Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis 1:7 destilliert. Ausb. 132 g (51.8 % d. Th.). Sdp.₇₆₀ 130°, d_4^{20} 0.8509, n_D^{20} 1.4311.

C₅H₁₀O (86.1) Ber. C 70.28 H 11.60 Gef. C 71.00 H 11.65

4-Hydroxy-2-methyl-butan-sulfonsäure-(1): Eine Mischung von 86 g (1 Mol) *2-Methyl-buten-(1)-ol-(4)*, 6 g tert. Butylperbenzoat, 450 ccm Methanol und 253 ccm *n/5 NaHSO₃* wurde 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der trockne, feste Rückstand wiederholt mit 600 ccm heißem Methanol behandelt und nach Entfernung des Methanols das Natriumsalz der Sulfonsäure als weißes Produkt erhalten. Ausb. 174 g (91.6 % d. Th.).

NaC₅H₁₁O₄ (190.2) Ber. C 31.57 H 5.80 S 16.84 Gef. C 31.39 H 5.58 S 16.62

190 g des Natriumsalzes wurden in 1400 ccm Methanol in der Hitze gelöst und in die Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Filtration und destillativer Entfernung des Methanols verblieb die freie *Sulfonsäure* als braungefärbter, sirupöser Rückstand.

Ber. SZ 305 Gef. SZ 301

2-Methyl-butan-sulton-(1.4): Die Hydroxysulfonsäure wurde im Ölbad auf 190–200° erhitzt. Bei 15 Torr ging das Sulton bei 155–158° als schwach gelbliche, klare Flüssigkeit

¹⁰⁾ K. ZIEGLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 739 [1921].

über. Das rohe Sulton wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen, die äther. Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes ergab ein völlig farb- und geruchloses Sulton. Ausb. 67.6 % d. Th., Sdp.₁₅ 155–157°, d_4^{20} 1.2516, n_D^{20} 1.4600, n_D^{20} 1.4612.

$C_5H_{10}O_3S$ (150.2) Ber. C 40.00 H 6.66 S 21.35 Gef. C 40.06 H 6.57 S 21.29

Durch Kochen mit Wasser läßt sich das Sulton in 1½ Stdn. völlig in die Hydroxysulfonsäure überführen.

Phenylhydrazin ergibt mit der wäbr. Hydroxysulfonsäure ein festes Phenylhydrazinsalz. Schmp. 84.6°.

$C_{11}H_{20}N_2O_4S$ (276.3) Ber. C 47.82 H 10.14 S 11.59 Gef. C 47.00 H 10.30 S 11.29

Reaktion mit Pyridin: 4 g des Sultons wurden mit 60 g Pyridin 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der sich abscheidende Kristallkuchen wurde mehrfach aus Isoamylalkohol umkristallisiert. Schmp. 195°.

$C_{10}H_{15}NO_3S$ (229.3) Ber. C 52.40 H 6.55 N 6.12 S 13.95
Gef. C 52.30 H 6.41 N 6.18 S 13.89

2. 2-Methyl-butan-sulton-(2.4)

*4-Chlor-2-hydroxy-2-methyl-butan*¹¹⁾: In eine Mischung von 110 g Magnesiumspänen und 1 l getrocknetem Äther wurden 200 g (4 Mol) *Methylchlorid* eingeleitet. Nach beendeter Zugabe des Methylchlorids wurde noch etwa 1 Stde. bei Siedetemperatur des Äthers nachgerührt und darauf bei 15° 205 g (1.5 Mol) β -Chlor-propionsäure-äthylester, in 300 ccm Äther gelöst, tropfenweise zugesetzt. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch auf 500 g Eiswasser gegeben, mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert, die äther. Schicht gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand i. Vak. über eine 60-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Ausb. 72.5 % d. Th., Sdp.₁₅ 62–64°, d_4^{20} 1.036, n_D^{20} 1.4436.

4-Chlor-2-brom-2-methyl-butan: Zu 612 g (5 Mol) *4-Chlor-2-hydroxy-2-methyl-butan* wurden unter Rühren 1550 ccm (9 Mol) 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* gegeben und darauf noch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches destillierte das reine Bromid bei 58–60°/17 Torr. Ausb. 674 g (72 % d. Th.), d_4^{20} 1.2860, n_D^{20} 1.4674.

$C_5H_{10}BrCl$ (185.5) Ber. C 32.40 H 5.40 Br 43.10 Cl 19.14
Gef. C 32.28 H 5.45 Br 42.90 Cl 19.07

*4-Chlor-2-mercapto-2-methyl-butan*⁸⁾: 133.5 g (1.75 Mol) *Thioharnstoff*, gelöst in 100 ccm Wasser, wurden mit 185 g (1 Mol) *4-Chlor-2-brom-2-methyl-butan* tropfenweise versetzt und alsdann 2 Stdn. bei 80–90° nachgerührt. Die völlig klare Lösung wurde bei 30° bis zum Farbumschlag von Phenolphthalein mit 25-proz. Natronlauge versetzt. Das sich abscheidende Mercaptan wurde abgetrennt, die wäbr. Schicht mit Äther ausgeschüttelt und die äther. Lösung mit dem Rohprodukt vereinigt. Nach Entfernung des Äthers blieb das rohe *Mercaptan* als gelbbraun gefärbte, leicht viskose, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit zurück. Die Vakuumdestillation über eine 60-cm-Füllkörperkolonne ergab 78.5 g (56 % d. Th.) vom Sdp.₁₈ 77–80°.

$C_5H_{11}ClS$ (138.5) Ber. C 43.40 H 7.95 Cl 25.61 S 23.10
Gef. C 42.92 H 7.81 Cl 24.98 S 22.84

*4-Chlor-2-methyl-butan-sulfonsäure-(2)*⁹⁾: Einer Mischung von 500 ccm Eisessig und 500 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd wurden unter intensivem Rühren bei 40–45° 140 g (2 Mol) *4-Chlor-2-mercapto-2-methyl-butan*, gelöst in 125 ccm Eisessig, zugesetzt. Das Ein-

¹¹⁾ L. HENRY, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 142, 133 [1906].

tropfen benötigte 1 Stde. Danach wurde eine weitere Stde. bei 60–70° erwärmt. Nach Aufarbeitung wurde die rohe Sulfonsäure als braunes, sirupöses Öl erhalten. Ausb. 171 g (92 % d. Th.).

C₅H₁₁ClO₃S (186.5) Ber. C 32.30 H 5.91 Cl 19.05 S 17.16 SZ 305
Gef. C 32.70 H 5.62 Cl 18.92 S 16.83 SZ 296

*2-Methyl-butan-sulton-(2.4)*⁴⁾: 94 g (0.5 Mol) *4-Chlor-2-methyl-butan-sulfonsäure-(2)* wurden bei 15 Torr im Ölbad erhitzt. Als die HCl-Abspaltung stürmisch einsetzte, ging bei 157 bis 161° das Sulton als gelblich-trübe Flüssigkeit über. Es wurde in Äther aufgenommen, gewaschen und getrocknet und nach Entfernung des Äthers i. Vak. destilliert. Sdp.₁₅ 158 bis 161°. Ausb. 53.2 g (71 % d. Th.). d_4^{20} 1.2170, n_D^{20} 1.4536.

C₅H₁₀O₃S (150.2) Ber. C 40.0 H 6.66 S 21.35 Gef. C 40.4 H 6.51 S 21.22

1.5 g Sulton in 25 ccm Wasser gingen beim Kochen in etwa 1½ Stdn. vollständig in die Hydroxysulfonsäure über. Die Hydroxysäure reagierte mit Phenylhydrazin unter Bildung eines goldgelben, zähen Öles, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Reaktion mit Pyridin: 4 g des Sultons wurden mit 10 g Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einigen Min. wurde das Reaktionsgemisch trübe und erstarrte zu einem Kristallkuchen. Nach Umkristallisation aus Amylalkohol wurden weiße Kristalle erhalten. Schmp. 181°.

C₁₀H₁₅NO₃S (229.3) Ber. C 52.40 H 6.55 N 6.12 S 13.95
Gef. C 52.56 H 6.31 N 5.98 S 13.69

IV. Sulfochlorierung des *4-Chlor-2-methyl-butans*⁴⁾

In 400 g *4-Chlor-2-methyl-butan* wurde 30 Stdn. ein Gasgemisch von 4.5 l SO₂ und 3 l Cl₂ pro Stde. eingeleitet. Die Temperatur stieg dabei schnell an und wurde nach Kühlung auf 20–30° gehalten. Die Aufarbeitung ergab ein *Sulfochlorid*, das bei 139–141°/15 Torr destillierte. Ausb. 369 g (48.1 % d. Th.).

C₅H₁₀Cl₂O₂S (205.1) Ber. C 29.30 H 4.88 Cl 34.60 S 15.60
Gef. C 29.12 H 4.69 Cl 34.72 S 15.39

Chlor-isopentansulfonsäure: 368 g des durch Sulfochlorierung gewonnenen Chlor-isopentansulfochlorids wurden 5 Stdn. mit 500 ccm dest. Wasser unter Rückfluß erhitzt. Nach destillativer Entfernung der verd. Salzsäure verblieb die Chlor-isopentansulfonsäure als braune, sirupöse Flüssigkeit. Ausb. 219 g (80.6 % d. Th.).

Ber. SZ 305 Gef. SZ 299

2-Methyl-butan-sulton-(1.4): 251 g vorstehender Sulfonsäure wurden, wie oben beschrieben, bei 15 Torr auf 210–215° erhitzt. Nach geringem Vorlauf destillierte unter starker Chlorwasserstoffentwicklung das Sulton als schwach gefärbte, ölige Flüssigkeit über. Das gewaschene und getrocknete Rohsulton ergab eine konstant siedende Flüssigkeit vom Sdp.₃ 123–124°. Ausb. 202 g (74.3 % d. Th.). d_4^{20} 1.2517, n_D^{23} 1.4600, n_D^{20} 1.4612.

C₅H₁₀O₃S (150.2) Ber. C 40.00 H 6.66 S 21.35 Gef. C 40.20 H 6.58 S 21.40

Das Sulton ließ sich in 1½ Stdn. mit überschüss. Wasser vollständig zur Hydroxysulfonsäure hydrolysieren.

Reaktion mit Pyridin: 4 g des Sultons wurden mit 60 g Pyridin 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es trat sehr bald Trübung auf, und nach 15 Stdn. hatte sich am Boden des Kolbens ein vollständig krist. Kuchen abgesetzt. Schmp. 195° (aus Isoamylalkohol).

C₁₀H₁₅NO₃S (229.3) Ber. C 52.40 H 6.55 N 6.12 S 13.95
Gef. C 52.29 H 6.51 N 6.15 S 13.83

Reaktion der Hydroxy-isopentansulfonsäure mit Phenylhydrazin: 7.5 g 2-Methyl-butansulton-(1.4) wurden in 25 ccm Wasser hydrolysiert und zu der Hydroxy-isopentansulfonsäure 10.8 g Phenylhydrazin, in wenig Äthanol gelöst, hinzugegeben. Aus dem Reaktionsprodukt wurde nach mehrfachem Umkristallisieren eine weiße, krist. Verbindung erhalten. Schmp. 84.5°.

$C_{11}H_{20}N_2O_4S$ (276.3) Ber. C 47.82 H 7.24 N 10.14 S 11.59
Gef. C 47.20 H 7.28 N 10.23 S 11.32

Alkoholysegeschwindigkeit der 2-Methyl-butansultone in Methanol: 7.5 g (0.05 Mol) 2-Methyl-butansulton wurden in einem Meßkolben mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt und in jeweils 5-ccm-Mengen in Ampullen gefüllt. Die zugeschmolzenen Ampullen wurden danach in einen mit Glycerin gefüllten und genau auf 100° geheizten Thermostaten gebracht und nach bestimmten Zeitabständen entnommen, tiefgekühlt, geöffnet, mit Eiswasser in einen Erlenmeyerkolben übergeführt und alsdann der Gehalt an gebildeter Säure durch Titration mit $n/10$ NaOH gegen Methylorange bestimmt. Die *RG*-Konstanten 1. Ordnung sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Methanolysegeschwindigkeit der 2-Methyl-butansultone

Sulton	$k \cdot 10^{-4}$ (sec. ⁻¹)
2-Methyl-butansulton-(2.4)	1.25
2-Methyl-butansulton-(1.4)	0.285
2-Methyl-butansulton aus dem Sulfochlorierungsprodukt	0.292

Infrarotspektren: Die in Abbild. 1 dargestellten Spektren wurden mit dem „UR 10“ der Firma CARL ZEISS, Jena, die der Abbild. 3 mit einem von Dr. GEPPERT, Leipzig, erbauten Zweistrahlgerät aufgenommen.