

FRITZ PÜSCHEL und CLAUS KAISER *)

Über höhermolekulare aliphatische Sulfonsäuren, I

2-Hydroxy-n-alkan-sulfonsäuren-(1)

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 2. April 1964)

Aus 1.2-Halogenhydrinen, 2.1-Bromhydrinen und 1.2-Epoxyden mit 8 und mehr C-Atomen entstehen mit Natriumsulfit 2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1). Besonders günstig ist der Syntheseweg über 2-Oxo-alkan-sulfonate-(1). 1-Hydroxy-alkan-sulfonate-(2) sind nur durch Reduktion von α -Sulfo-carbonsäureestern zugänglich. Die stellungsisomeren Sulfonate unterscheiden sich deutlich durch ihre IR-Spektren sowie durch die *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Einwirkung von SO_3 auf höhere α -Olefine ergab sich die Notwendigkeit, höhermolekulare Hydroxyalkansulfonsäuren mit verschiedener Stellung der Hydroxygruppe auf eindeutigem Wege zu synthetisieren. Erst in neuerer Zeit hat J. WILLEMS¹⁾ über einige höhere Hydroxyalkansulfonate mit endständiger Sulfogruppe berichtet, doch entsprachen die meisten dieser Sulfonate nicht der von uns gewünschten Konstitution.

Wir haben zur Darstellung der 2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) verschiedene Synthesemöglichkeiten erprobt. Zunächst setzten wir, in Analogie zur üblichen Darstellung unsubstituierter Alkansulfonate, 1.2-Halogenhydrine mit Natriumsulfit um. Über die Anlagerung von Natriumhydrogensulfit an 1.2-Epoxyde finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben. Wir konnten beim Studium dieser Reaktion einige interessante Beobachtungen machen. Dagegen gelang es uns nicht, 1-Mercapto-alkanole-(2) in Form der Bleiverbindungen mit Salpetersäure, H_2O_2 oder Ozon zu den entsprechenden Hydroxysulfonaten zu oxydieren, ein Weg, der bei der Synthese von unsubstituierten Sulfonsäuren²⁾ und von 4-Hydroxybutansulfonsäure¹⁾ mit Erfolg besritten wurde. Schon die Versuche, die 1-Mercapto-alkanole-(2) durch Umsetzung von Halogenhydrinen mit Natriumhydrogensulfid oder über die *S*-Benzyl-isothiuronium-Verbindungen zu erhalten, lieferten keine reinen Produkte, da die 1.2-Mercaptoalkohole größerer Kettenlänge offenbar recht unbeständig sind. Die Oxydation der unreinen Bleimercaptide ergab vollkommen undefinierte, ölige Substanzen.

In der Reaktion von 1-Chlor-2-oxo-alkanen mit Natriumsulfit zu den 2-Oxo-alkan-sulfonaten und deren Reduktion fanden wir schließlich eine vorteilhafte, ergiebige Methode zur Synthese sehr reiner 2-Hydroxy-sulfonate.

*) Aus der Dissertat. C. KAISER, Humboldt-Univ. Berlin 1963.

¹⁾ Bull. Soc. chim. belges **64**, 409 [1955]; C. **1957**, 1909.

²⁾ C. R. NOLLER und J. J. GORDON, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1090 [1933].

1. 2-HYDROXY-ALKAN-SULFONATE-(1) AUS HALOGENHYDRINEN UND 1.2-EPOXYDEN

Die Reaktion der Alkylhalogenide mit Natriumsulfit zu Alkansulfonaten nach der 1868 von A. STRECKER³⁾ eingeführten Methode verläuft eindeutig, da sich der organische Rest ausschließlich an das einsame Elektronenpaar des Schwefelatoms anlagert. Deshalb können sich dabei die isomeren Estersalze der schwefligen Säure überhaupt nicht bilden. Genauso verhalten sich die Chlorhydrine und Bromhydrine. Diese sind den Alkylhalogeniden auch in Bezug auf Reaktionsfähigkeit ähnlich, so daß in unserem Falle nur die Halogenhydrine mit 8 C-Atomen mit diskutabler Geschwindigkeit, die höhermolekularen Verbindungen aber außerordentlich träge reagierten. Die Ausbeuten sind für Chlor- und Bromhydrine gleicher Kettenlänge ungefähr gleich und nur von der Reaktionszeit abhängig (Tab. 3, S. 2913).

Wir haben auch die Reaktion von 1.2-Epoxy-n-octan und 1.2-Epoxy-n-dodecan mit Sulfit untersucht. A. LAMBERT und J. D. ROSE⁴⁾ sowie J. M. STEWART und H. P. CORDTS⁵⁾ haben Propylenoxyd mit Natriumhydrogensulfit zu Natrium-2-hydroxypropan-sulfonat-(1) umgesetzt. Die Arbeiten von R. TEN EYCK SCHENCK und S. KAIZERMAN⁶⁾ ließen aber Zweifel an dem Reaktionsmechanismus und der Konstitution der auf diese Weise dargestellten Hydroxysulfonate aufkommen. Die Autoren stellten fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von 1.2-Epoxy-octan mit Natriumhydrogensulfit um Größenordnungen kleiner war, als mit Natriumsulfit, und schlossen daraus, daß sich nicht das HSO_3^- -Ion, sondern das SO_3^{2-} -Ion an die Epoxygruppe anlagert. Sie glaubten, bei der Einwirkung von überschüssigem 1.2-Epoxy-octan auf eine wäßrige Lösung von Na_2SO_3 unter Luftausschluß das Natrium-1-hydroxy-octan-sulfonat-(2) erhalten zu haben, dessen *S*-Benzyl-isothiuroniumsalz bei 98.5–100° schmolz.

Wir haben auch 1.2-Epoxy-octan mit Na_2SO_3 umgesetzt, allerdings ohne Luftausschluß und in annähernd äquimolarem Verhältnis sowie bei Siedetemperatur, und erhielten eine Sulfonsäure, deren *S*-Benzyl-isothiuroniumsalz den gleichen Schmp. (99–100°) hatte. Auch das mit einem reichlichen Überschuß von NaHSO_3 (in merklich langsamerer Reaktion) erhaltene Sulfonat bildete ein *S*-Benzyl-isothiuroniumsalz mit dem Schmp. 99–100°. Den gleichen Schmp. hatten aber auch die *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze unserer aus Octan-chlor- und -brom-hydrin hergestellten Sulfonate, und die Misch-Schmp. aller dieser Hydroxy-octansulfonate erlitten keinerlei Depression. Gleichgute Übereinstimmung zeigten auch die aus 1-Brom-dodecanol-(2) einerseits und 1.2-Epoxy-dodecan andererseits erhaltenen Sulfonate (s. Tab. 3, S. 2913).

Überraschenderweise entsteht das gleiche Hydroxyoctansulfonat wie aus 1-Chlor-(Brom)-octanol-(2) und 1.2-Epoxy-octan auch aus 2-Brom-octanol-(1) mit Na_2SO_3 , belegt durch Schmp. und Misch-Schmp. des *S*-Benzyl-isothiuroniumsalzes. Hier hatten wir das 1-Hydroxy-octan-sulfonat-(2) erwartet. Die Übereinstimmung der Reaktionsprodukte aus verschiedenen Ausgangssubstanzen macht es wahrscheinlich, daß in einem Falle eine Umlagerung erfolgt ist. Zur Aufklärung der Substituenten-Stel-

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 149, 901 [1868].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 46.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 5880 [1952].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 1636 [1953].

lungen in den erhaltenen Produkten synthetisierten wir daher die 2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) noch auf einem anderen Wege.

2. 2-HYDROXY-ALKAN-SULFONATE-(1) AUS 2-OXO-ALKAN-SULFONATEN-(1)

Durch Reduktion von 2-Oxo-alkan-sulfonaten-(1) entstehen die 2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) in einer Reaktionsfolge, die keinen Zweifel an der Stellung der Substituenten in der Alkankette zuläßt und die außerdem eine ergiebige Darstellung für diese Substanzklasse erlaubt.

Über 2-Keto-sulfonsäuren ist bisher fast nicht gearbeitet worden. Am besten ist noch die Acetonsulfonsäure bekannt, deren Natriumsalz man aus Chloraceton und Na_2SO_3 ⁷⁾, durch direkte Sulfonierung des Acetons⁸⁾ sowie durch Oxydation von Natrium-2-hydroxy-propan-sulfonat⁹⁾ dargestellt hat. H. J. BACKER, J. STRATING und A. J. ZUIHOFF¹⁰⁾ beschrieben noch das Natrium-2-oxo-butan-sulfonat-(1).

Wir haben die Natrium-2-oxo-n-alkan-sulfonate-(1) der Kettenlänge C_8 bis C_{12} aus den entsprechenden 1-Chlor-alkanonen-(2) (die wir aus Säurechloriden über die Diazoketone aufbauten) und Na_2SO_3 nach der STRECKERSchen Methode in guten Ausbeuten dargestellt. Die durch die benachbarte Carbonylgruppe sehr erleichterte Substitution des Halogens war in allen Fällen nach spätestens 30 Min. beendet. Die Schmp. der *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze (Tab. 2) sind merkwürdigerweise von der Kettenlänge praktisch unabhängig, scheinen aber geringfügig zu alternieren; die Homologen mit ungeradzahligem Alkankette schmelzen 1° höher als diejenigen mit geradzahligem Alkankette.

2-Oxo-alkan-sulfonate-(1) erleiden durch starkes Alkali, in Analogie zu den β -Keto-carbonsäuren, eine Säurespaltung unter Bildung des Alkalisalzes der um 1 C-Atom ärmeren Carbonsäure⁹⁾. Die mit Natrium-2-oxo-octan-sulfonat-(1) und -dodecan-sulfonat-(1) durchgeführte Reaktion lieferte Heptan- bzw. Undecansäure als einziges Spaltprodukt. Damit war die Konstitution der Oxosulfonsäuren einwandfrei bestätigt.

Die Oxo-alkansulfonate lassen sich nach WILLEMS¹⁾ katalytisch mit Wasserstoff bequem und mit guter Ausbeute zu den 2-Hydroxy-alkansulfonaten reduzieren. Die Schmp. der *S*-Benzyl-isothiuronium-2-hydroxy-alkan-sulfonate-(1) (Tab. 4, S. 2915) mit 8–11 C-Atomen in der Alkankette sind, ebenso wie die der entsprechenden Oxosulfonate, unabhängig von der Kettenlänge.

3. KONSTITUTION DER HYDROXYSULFONATE UND BILDUNGSMECHANISMUS

Die Schmp. der *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze dieser authentischen, über die Oxosulfonate dargestellten 2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) der Kettenlängen C_8 , C_{11} und C_{12} sind die gleichen, wie schon bei den Salzen der aus den Halogenhydrinen und Epoxyden gewonnenen Sulfonate gefunden, ihre Misch-Schmp. zeigen alle keine Depression. Auch die IR-Spektren aller dieser Hydroxysulfonate stimmen überein.

7) P. MAZAK und J. SUSZKO, Roczniki Chem. 9, 431 [1929]; C. 1929 II, 1918.

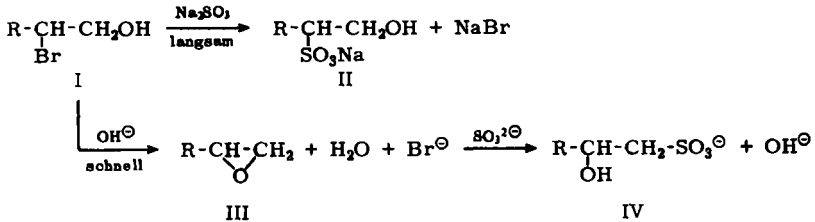
8) W. E. TRUCE und C. C. ALFIERI, J. Amer. chem. Soc. 72, 2740 [1950]; A. P. TERENTJEW und L. A. JANOWSKAJA, J. allg. Chem. (russ.) 23 [85], 618 [1953]; C. A. 48, 6958 h [1954]. A. P. TERENTJEW und M. N. PREOBRASHENSKAJA, ebenda 26 [88], 3468 [1956]; C. A. 51, 9632 g [1957].

9) C. M. SUTER, P. B. EVANS und J. M. KIEFER, J. Amer. chem. Soc. 60, 538 [1938].

10) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 761 [1936].

Nach diesen Ergebnissen steht außer Zweifel, daß sich bei der Reaktion von Natriumsulfit mit 1.2-Epoxyden, mit 1.2-Halogenhydrinen und auch mit 2.1-Halogenhydrinen stets die 2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) bilden.

Für den Fall der 2.1-Halogenhydrine, z. B. 2-Brom-octanol-(1) (I, R = C₆H₁₃), kann der Reaktionsverlauf nur durch intermediäre Epoxydbildung erklärt werden.



Das sekundär gebundene Brom in I dürfte infolge alkalischer Reaktion der Natriumsulfitlösung sehr leicht und schnell unter Bildung von III abgespalten werden. III reagiert mit dem Sulfit zu IV, das auch bei der direkten Umsetzung von III mit Na₂SO₃ als Hauptprodukt, wenn nicht ausschließlich, entstanden war. Die daneben gebildeten OH[⊖]-Ionen spalten aus dem noch vorhandenen I erneut HBr ab usw. Die langsam verlaufende Substitution von Br durch SO₃Na zu II scheint sehr benachteiligt zu sein; jedenfalls fanden wir keinen Hinweis auf die Anwesenheit von II im Reaktionsprodukt. Wir haben die Frage aber nicht näher untersucht.

Aufgrund dieser Befunde erscheint es durchaus möglich, daß auch die Reaktion der 1.2-Halogenhydrine mit Na₂SO₃ ganz oder teilweise über III vor sich geht.

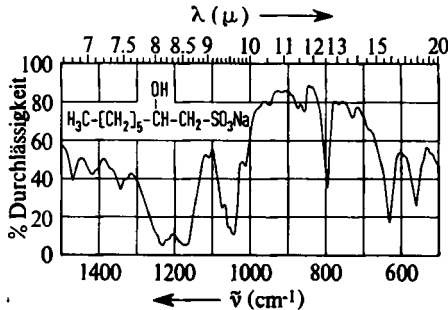
Daß die Umsetzung der normalen 1.2-Epoxy-alkane mit Na₂SO₃ unter basischen Bedingungen über einen nucleophilen Angriff am C-Atom 1 und Öffnung des Epoxyd-Ringes an dieser Stelle führt, steht im Einklang mit zahlreichen ähnlichen Fällen¹¹⁾. Da die Alkylreste keinen ausgeprägten polaren oder konjugativen Effekt besitzen, wird ihre sterische Wirkung die Addition des SO₃^{2⊖} an C-1 fördern. Die Übereinstimmung der Schmp. der *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze des von TEN EYCK SCHENCK und KAIZERMAN⁶⁾ aus 1.2-Epoxy-octan und Na₂SO₃ erhaltenen Hydroxyoctansulfonats und unserer 2-Hydroxy-octan-sulfonate-(1) beweist, daß diese Autoren das gleiche Sulfonat in Händen hatten und daß die Reaktion auch in ihrem Falle den normalen Verlauf genommen hat. Wir haben das von ihnen als Reaktionsprodukt angenommene, aus 2-Brom-octanol-(1) nicht zugängliche 1-Hydroxy-octan-sulfonat-(2) durch Reduktion von Natrium- α -sulfo-caprylsäure-isobutylester hergestellt. Das *S*-Benzyl-isothiuroniumsalz dieser isomeren Sulfonsäure hat den Schmp. 73–74°. Ihr *S*-[*p*-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalz schmilzt bei 90.5–91.5°, das der 2-Hydroxy-octan-sulfonsäure-(1) aber bei 134–135°.

Der von TEN EYCK SCHENCK und KAIZERMAN⁶⁾ angegebene Schmp. 108–110° kommt keinem der isomeren *S*-Benzyl-isothiuronium-hydroxy-octansulfonate zu.

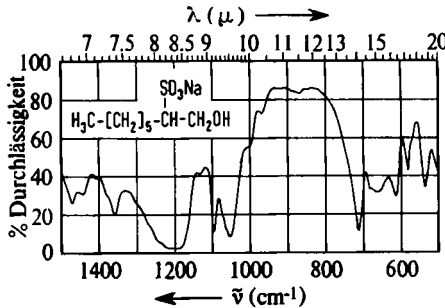
2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) und 1-Hydroxy-alkan-sulfonate-(2) (Abbild. 1 und 2) unterscheiden sich deutlich durch ihre IR-Spektren. Die asymm. SO₂-Valenz-

¹¹⁾ R. E. PARKER und N. S. ISAACS, Chem. Reviews **59**, 737 [1959].

Schwingung verursacht in beiden Reihen eine breite, starke Bande im Bereich von 1200/cm. Die Bande der symm. SO_2 -Valenz-Schwingung, die bei den 2-Hydroxy-sulfonaten-(1) bei 1070/cm liegt, ist im Spektrum des 1-Hydroxy-octan-sulfonats-(2) nach 1100/cm verschoben. Letzteres Spektrum weist eine scharfe, starke Bande bei 1050/cm auf, die der prim. Alkoholgruppe zuzuordnen ist. Bei den 2-Hydroxy-sulfonaten-(1) mit sekundärer Hydroxygruppe ist diese Bande zwar nicht nach höherer Frequenz verschoben, sie ist aber aufgespalten und wahrscheinlich von der symm. SO_2 -Valenz-Schwingung überlagert.



Abbild. 1. IR-Spektrum von Natrium-2-hydroxy-n-octan-sulfonat-(1)

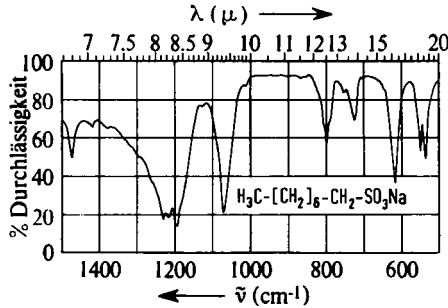


Abbild. 2. IR-Spektrum von Natrium-1-hydroxy-n-octan-sulfonat-(2)

Die CH_2 -rocking-Schwingung erscheint im Spektrum von 1-Hydroxy-octan-sulfonat-(2) erwartungsgemäß bei 720/cm als starke Bande, während sich bei den 2-Hydroxy-sulfonaten-(1) in der Gegend um 720/cm nur noch eine schwache Bande vorfindet. Dafür tritt bei 800/cm lagekonstant in den Spektren aller unserer 2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) eine mittelstarke bis starke Absorption auf. Diese Bande kann geradezu als Strukturmerkmal für 1-Sulfonate dienen; wir finden sie, in der Intensität wechselnd, sowohl bei unsubstituierten (Abbild. 3) als auch bei Hydroxy- und Oxoalkansulfonaten mit verschiedener Stellung des Substituenten immer wieder. Wir neigen dazu, diese Bande aufgrund ihrer Intensität einer gegenüber den 2-Sulfonaten frequenzverschobenen CH_2 -rocking-Schwingung zuzuordnen, wohingegen K. FUJIMORI¹²⁾ für die von ihm untersuchten n-Alkansulfonate in diesem Bereich eine C-S-Valenz-Schwingung angibt. Allerdings sind in den von diesem Autor veröffentlichten

¹²⁾ Bull. chem. Soc. Japan 32, 850 [1959].

Spektren die Intensitäten der Bande im 800/cm-Bereich wesentlich schwächer. Für die von uns aufgenommenen Spektren können wir uns aber nicht entschließen, diese Deutung anzunehmen. Da die C—S-Schwingung normalerweise als schwache Bande gefunden wird, sehen wir uns nicht in der Lage, diese im normalen Erwartungsbereich neben anderen Absorptionen nachzuweisen.



Abbild. 3. IR-Spektrum von Natrium-n-octan-sulfonat-(1)

4. LÖSLICHKEITSEIGENSCHAFTEN DER 2-HYDROXY-ALKAN-SULFONATE-(1)

Die in glänzenden Plättchen kristallisierenden Natriumsalze lösen sich in kaltem Wasser auffallend wenig. Der bei micellenbildenden Paraffinketten-Salzen bekannte Effekt des plötzlichen steilen Löslichkeitsanstieges oberhalb einer von der Kettenlänge abhängigen Temperaturschwelle ist hier besonders stark ausgeprägt. Der als Anhaltspunkt für das Lösungsverhalten von Paraffinketten-Salzen geltende KRAFFT-Punkt¹³⁾ liegt in der homologen Reihe der 2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) für die Kettenlängen

	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
bei	< 0°	5–10°	35–36°	57.5°	67.5°

und damit höher als bei allen bisher untersuchten verwandten Substanzen; zum Vergleich die Krafft-Punkte der Natriumsalze einiger n-Dodecan-Derivate:

3-Hydroxy-sulfonat-(1) ¹⁴⁾	< 0°
Alkylsulfat-(1) ¹⁵⁾	16°
2-Oxo-sulfonat-(1)	24°
3-Oxo-sulfonat-(1) ¹⁴⁾	28°
Alkylsulfonat-(1) ¹⁵⁾	38°
α-Sulfo-laurinsäure, Mono-Na-Salz ¹⁵⁾	52°
1-Hydroxy-sulfonat-(2) ¹⁵⁾	59°

Wir erklären uns die geringe Löslichkeit der 2-Hydroxy-alkansulfonate mit der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem H-Atom

¹³⁾ d. i. die Temperatur, bei der eine 1-proz. wäßr. Suspension der Substanz bei langsamem Erwärmen vollkommen in Lösung geht. — M. DÉMARCO und D. DERVICHIAN, Bull. Soc. chim. France 12, 939 [1945].

¹⁴⁾ F. PÜSCHEL und C. KAISER, Chem. Ber. 97, 2917 [1964], nachstehend.

¹⁵⁾ J. K. WEIL, F. D. SMITH, A. J. STIRTON und R. G. BISTLINE JR., J. Amer. Oil Chemists' Soc. 40, 538 [1963].

der Hydroxygruppe und einem einsamen Elektronenpaar eines der Sauerstoffatome der Sulfonatgruppe, wobei ein offenbar stabiler 6-Ring entsteht. Dadurch wird die Hydroxygruppe blockiert und an der Assoziation mit Wassermolekülen verhindert, so daß sie die Hydrophilie des Sulfonat-Moleküls nicht verstärken kann.

Wie zu erwarten, besitzen die höhermolekularen Hydroxy- und Oxo-alkansulfonate grenzflächenaktive Eigenschaften. Darüber soll gesondert berichtet werden.

Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR möchten wir für die Aufnahme und die Diskussion der IR-Spektren herzlich danken. Herrn D. BLUMBERG danken wir für gewissenhafte experimentelle Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmp. sind unkorrt.)

1. *α -Olefine*: Die zur Darstellung der Bromhydrine benutzten α -Olefine wurden durch thermische Spaltung der Stearinsäureester entsprechender, gaschromatographisch einwandfreier, primärer n-Alkohole gewonnen¹⁶⁾. Der Gehalt an Doppelbindungsisomeren war kleiner als 2% (IR-spektralphotometrisch bestimmt).

2. *1-Chlor-alkanole-(2)*: 1-Chlor-octanol-(2) und 1-Chlor-undecanol-(2) wurden nach bekannten Methoden¹⁷⁾ durch Umsetzung von *Epichlorhydrin* mit *Alkyl-magnesiumbromiden* dargestellt.

1-Chlor-octanol-(2), Sdp.₁₀ 97–98°, n_D^{20} 1.4517 (Lit.¹⁸⁾: 1.4507).

1-Chlor-undecanol-(2), Sdp.₁₀ 139–140°, n_D^{20} 1.4557 (Lit.¹⁸⁾: 1.4550).

3. *1-Brom-alkanole-(2)*: Da die höheren α -Olefine nach der von C. O. GUSS und R. ROSENTHAL¹⁹⁾ für Cyclohexen angegebenen Vorschrift nicht reagierten, wurden die Versuchsbedingungen zur Darstellung der bisher unbekanntesten höhermolekularen Bromhydrine modifiziert.

140 g (1.26 Mol) *Octen-(1)*, 235 g *N-Brom-succinimid* (NBS) 96-proz. (1.25 Mol), 400 ccm Wasser und 100 ccm Aceton wurden bei 60° 2 Stdn. kräftig gerührt. Nach Abkühlen wurde die obere wäbr. Schicht i. Vak. vom Aceton befreit, mit Benzol ausgeschüttelt und dieses mit der Hauptmenge des Bromhydrins vereinigt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Benzols i. Vak. destillierte und rektifizierte man das Rohprodukt. 204 g (78%) eines farblosen Öls, das beim Stehenlassen rasch dunkel wird. Sdp.₁₀ 112–113°, n_D^{20} 1.4734.

C₈H₁₇BrO (209.1) Ber. C 45.94 H 8.20 Br 38.22 VZ*) 268

Gef. C 45.69 H 8.18 Br 38.16 VZ 268

Wegen der größeren Reaktionsträgheit der höheren Olefine mußten der Anteil des Acetons vermehrt, die Temperatur erhöht und die Reaktionszeit verlängert werden. Je 1 Mol *Undecen-(1)* (bzw. *Dodecen-(1)*) und *NBS* wurden mit 200 ccm Wasser und 120 ccm Aceton 7 Stdn. bei 70° gerührt. Zur Abtrennung geringer Mengen von Dibromid, die sich destillativ nicht entfernen ließen, wurden die höheren Bromhydrine über eine Trennsäule (33 mm Durchmesser, 400 mm Füllhöhe) mit Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN, Type CD sauer,

*) Verseifungszahl (mg KOH pro 1 g Substanz).

16) F. KRAFFT, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 3023 [1883]; F. ASINGER, ebenda 75, 1247 [1942]; F. ASINGER und H. ECKOLDT, ebenda 76, 589 [1943].

17) C. F. KOELSCH und S. M. MC ELVAIN, J. Amer. chem. Soc. 52, 1164 [1930]; R. C. ELDERFIELD und Mitarbb., ebenda 68, 1520 [1946].

18) A. GUYER, A. BIELER und E. PEDRAZZETTI, Helv. chim. Acta 39, 423 [1956].

19) J. Amer. chem. Soc. 77, 2549 [1955].

bei 100° aktiviert)¹⁸⁾ gegeben, und zwar in Portionen von je 20 g in 60 ccm Heptan. Das Dibromid wurde mit 1000 ccm Heptan, anschließend das reine Bromhydrin mit viel Äther eluiert, die Zwischenfraktionen verworfen. Jede Säulenfüllung konnte nur einmal verwendet werden. Der Substanzverlust bei der Reinigungsoperation betrug 40–45% des Rohproduktes, die Endausbeuten an reinem Bromhydrin 33–35%. Beide Bromhydrine sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die sich beim Aufbewahren kaum verändern.

1-Brom-undecanol-(2), Sdp._{0.1} 92–95°, n_D^{20} 1.4718.

C₁₁H₂₃BrO (251.2) Ber. C 52.59 H 9.23 Br 31.81 O 6.37 VZ 224
Gef. C 53.05 H 9.78 Br 31.42 O 6.30 VZ 223

1-Brom-dodecanol-(2), Sdp._{0.02} 97–100°, n_D^{20} 1.4712.

C₁₂H₂₅BrO (265.2) Ber. C 54.34 H 9.50 Br 30.12 O 6.03 VZ 212
Gef. C 54.26 H 9.77 Br 29.90 O 6.30 VZ 213

4. 2-Brom-octanol-(1)²⁰⁾: 237 g (1.00 Mol) α -Brom-caprylsäure-methylester, gelöst in 500 ccm absol. Äther, wurden unter kräftigem Rühren bei –40 bis –50° in eine Suspension von 0.5 Mol LiAlH₄ in 600 ccm Äther eingetropt. Nach Beendigung des Eintropfens wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Die zwischen 117.5 und 119.5°/10 Torr übergehende Substanz (108 g = 52%) ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, die sich im Licht rasch dunkel färbt. — Sdp.₁₀ 118–118.5°; n_D^{20} 1.4728.

C₈H₁₇BrO (209.1) Ber. C 45.94 H 8.20 Br 38.22 Gef. C 45.88 H 8.63 Br 38.18

5. 1,2-Epoxy-alkane: Die in der Literatur oft beschriebenen Verbindungen wurden aus den entsprechenden Bromhydrinen (s. o.) durch HBr-Abspaltung mittels starker Natronlauge hergestellt²¹⁾.

1,2-Epoxy-octan, Ausb. 77%, Sdp.₉ 52–53°, n_D^{20} 1.4203 (Lit. 22): 1.4198).

1,2-Epoxy-dodecan, Ausb. 63%, Sdp.₁₀ 118–121°, n_D^{20} 1.4359 (Lit. 22): 1.4356).

6. 1-Chlor-alkanone-(2): Da die cadmiumorganische Synthese der Chlormethylketone mit Chloracetylchlorid mit steigender Kettenlänge abnehmende Ausbeuten liefert²³⁾, haben wir sie durch Einwirkung von Diazomethan auf entsprechende Säurechloride über die Diazoketone und deren Umwandlung, ohne Zwischenisolierung, in äther. Lösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff in guten Ausbeuten dargestellt. Die Vorschrift von J. J. RITTER und H. SOKOL²⁴⁾ wurde ein wenig verändert.

Eine Lösung von 28 g (0.66 Mol) Diazomethan in 1750 ccm Äther ließ man in eine gut gerührte Lösung von 39.5 g (0.266 Mol) Heptansäurechlorid in 150 ccm absol. Äther eintropfen, rührte dann noch 1 Stde. weiter und leitete schließlich 2 Stdn. einen lebhaften Strom trockenen Chlorwasserstoffs ein, wobei die kräftig gelbe Farbe der Lösung nach Blaugelb umschlug. Am andern Morgen wurden überschüss. HCl und Äther i. Vak. unter schwachem Erwärmen im Stickstoffstrom entfernt und das Keton dann i. Vak. destilliert (Tab. 1).

Auch die übrigen, analog gewonnenen Chlormethylketone der Tab. 1 sind, mit Ausnahme des 1-Chlor-dodecanons-(2), bekannt.

1-Chlor-dodecanon-(2) ist bei Raumtemperatur fest. Eine Probe wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert; farblose Plättchen, Schmp. 35–36°.

C₁₂H₂₃ClO (218.8) Ber. C 65.88 H 10.60 Cl 16.21 Gef. C 66.02 H 10.82 Cl 16.10

²⁰⁾ W. FICKETT, H. K. GARNER und H. J. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. 73, 5063 [1951].

²¹⁾ G. DE MONTMOLLIN und H. MATILE, Helv. chim. Acta 7, 111 [1924]; B. HELFERICH und J. A. SPEIDEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2634 [1921].

²²⁾ W. D. EMMONS und A. S. PAGANO, J. Amer. chem. Soc. 77, 89 [1955].

²³⁾ S. ARCHER, M. JACKMAN UNSER und E. FROELICH, J. Amer. chem. Soc. 78, 6182 [1956].

²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 3419 [1948].

Tab. 1. 1-Chlor-n-alkanone-(2)

1-Chlor-	Ausb. % d. Th.	Sdp./Torr	Sdp./Torr (Lit.)
-octanon-(2)	92	92.8—93.5°/10	102—103°/16 ²⁴⁾
-nonanon-(2)	88	110—110.5°/10	115—116°/15 ²⁵⁾
-decanon-(2)	89	124—125°/11	78—80°/0.2 ²³⁾
-undecanon-(2)	90	136—138°/10	141—142°/15 ²⁵⁾
-dodecanon-(2)	81	87—90°/0.05	—

7. *Natrium-2-oxo-alkan-sulfonate-(1)*: Alle Umsetzungen der Halogenverbindungen mit Natriumsulfit nach der STRECKERschen Reaktion^{26, 27)} wurden nach folgender allgemeiner Vorschrift durchgeführt, die sich gut bewährt hat.

In einem Dreihalskolben geeigneter Größe werden jeweils 0.1 Mol *Halogenverbindung*, 29 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 Mol + 15% Überschuß) und 50 ccm Wasser, bzw. ein Mehrfaches dieses Ansatzes, unter intensivem Rühren rückfließend gekocht. Da die Lösungen nach kurzer Zeit stark zu schäumen beginnen, wird zwischen Kolbentubus und Rücklaufkühler noch ein weiter, 20—25 cm langer Luftkühler angebracht. Wenn diese Maßnahme nicht ausreicht, läßt sich durch Zusatz von einigen ccm Äthanol das Schäumen stark vermindern. Nach beendeter Umsetzung, am Klarwerden der Reaktionslösung gut zu erkennen, bleibt der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur, in manchen Fällen besser im Kühlschrank, stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Äthanol oder Methanol gewaschen und getrocknet. Bei ungenügender Ausb. können aus den Mutterlaugen durch Einengen oder durch Auskochen des Eindampfdruckstandes mit wasserhaltigem Äthanol weitere Sulfonaten gewonnen werden. Gereinigt wird am besten durch Umkristallisieren aus 95-proz. Äthanol.

Die *Chlormethylketone* reagierten sehr leicht mit Na_2SO_3 . Die Erhitzungsdauer betrug zwischen 30 und 60 Min., die Hauptmenge hatte sich aber stets schon nach 20 Min. umgesetzt. Die Rohprodukte (80—90% Ausb.) stellen schon ziemlich reine Sulfonate dar. Zur Analyse wurde einige Male aus Äthanol umkristallisiert. Alle hergestellten Natrium-2-oxo-alkan-sulfonate kristallisieren ohne Kristallwasser in schönen glänzenden Plättchen.

Zur Charakterisierung wurden die *S-Benzyl-isothiuroniumsalze* bzw. *S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalze* der Oxosulfonate (und der Hydroxysulfonate) durch Umsetzung von 2 g Natriumsulfonat mit der äquiv. Menge *S-Benzyl-isothiuroniumchlorid* bzw. *S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumbromid* in wäbr. Lösung hergestellt und aus Wasser/Äthanol, Äthanol/Essigester oder reinem Essigester mehrfach umkristallisiert (glänzende Plättchen).

Die Analysen der Natrium- und der *S-Benzyl-isothiuroniumsalze* sowie deren Schmp. sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

*Säurespaltung der Ketosulfonate*⁹⁾: 2 g *Natrium-2-oxo-octan-sulfonat-(1)* wurden mit 70 ccm 20-proz. *Kalilauge* unter Rückfluß mehrere Stdn. lang gekocht. Die nach Ansäuern abge-schiedene Carbonsäure wurde mit *Diazomethan* verestert. Gaschromatographisch konnte *n-Heptansäure* als einziges Spaltprodukt einwandfrei nachgewiesen werden. Aus *Natrium-2-oxo-dodecansulfonat* resultierte als einziges Spaltprodukt *n-Undecansäure*.

8. *Natrium-2-hydroxy-n-alkan-sulfonate-(1)* aus *Halogenhydrinen* und aus *Epoxyden*: Die Ausgangsstoffe wurden in gleicher Weise, wie unter 7. beschrieben, mit einer wäbr. Lösung

²⁵⁾ K. A. JENSEN und A. KJAER, Dansk Tidsskr. Farmac. 16, 110 [1942]; C. 1942 II, 2259.

²⁶⁾ S. ZUFFANTI, J. Amer. chem. Soc. 62, 1044 [1940].

²⁷⁾ H. G. HOULTON und H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. 60, 544 [1938].

Tab. 2. Natrium- und S-Benzyl-isothiuroniumsalze der 2-Oxo-alkan-sulfonsäuren-(1)

	Summenformel (Mol.-Gew.)	Na	S	S-Benzyl-isothiuro- niumsalze	C	H	N	S
Natrium-2-oxo- octan-sulfonat-(1)	$C_8H_{15}O_4SNa$ (230.3)	Ber. 9.99 Gef. 10.21	— —	$C_{16}H_{26}N_2O_4S_2$ (374.5) Schmp. 119—120°	Ber. 51.31 Gef. 51.14	7.00 7.32	7.48 7.28	17.12 16.99
Natrium-2-oxo- nonan-sulfonat-(1)	$C_9H_{17}O_4SNa$ (244.3)	Ber. 9.42 Gef. 9.72	13.10 13.01	$C_{17}H_{28}N_2O_4S_2$ (388.5) Schmp. 120—121°	Ber. — Gef. —	— —	7.21 7.49	16.50 16.32
Natrium-2-oxo- decan-sulfonat-(1)	$C_{10}H_{19}O_4SNa$ (258.3)	Ber. 8.84 Gef. 9.19	12.31 12.44	$C_{18}H_{30}N_2O_4S_2$ (402.6) Schmp. 119—120°	Ber. — Gef. —	— —	6.96 6.53	15.93 15.81
Natrium-2-oxo- undecan-sulfonat-(1)	$C_{11}H_{21}O_4SNa$ (272.3)	Ber. 8.45 Gef. 8.33	11.77 11.68	$C_{19}H_{32}N_2O_4S_2$ (416.6) Schmp. 120—121°	Ber. 54.78 Gef. 55.10	7.74 7.73	6.73 6.39	15.39 15.46
Natrium-2-oxo- dodecan-sulfonat-(1)	$C_{12}H_{23}O_4SNa$ (286.4)	Ber. 8.03 Gef. 8.37	11.20 11.02	$C_{20}H_{34}N_2O_4S_2$ (430.6) Schmp. 118—119°	Ber. 55.78 Gef. 55.81	7.96 8.17	6.51 6.78	14.89 14.67

von *Natriumsulfit* bzw. *Natriumhydrogensulfit* umgesetzt. Die Reinigung der Natriumsalze durch Kristallisation aus Äthanol/Wasser erbrachte in allen Fällen die *Sulfonate* in glänzenden Plättchen. Die *S-Benzyl-isothiuroniumsalze* sind aus Essigester umkristallisiert.

Tab. 3 enthält alle Angaben über die durchgeführten Umsetzungen. Die *S-Benzyl-isothiuroniumsalze* A bis E, die Paare F, G und H, J sowie die *S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalze* von H und J ergeben untereinander keine Depression des Misch-Schmp.

Tab. 3. Umsetzung von je 0.1 Mol Halogenhydrin bzw. Epoxyd mit 0.115 Mol Natriumsulfit zu Natrium-hydroxy-alkan-sulfonaten-(1)

	Ausgangsstoff	Reakt.-Partner	Vers.-Dauer Stdn.	Natrium-salz Ausb. %	<i>S-Benzyl-isothiuroniumsalz</i> , Schmp.
A	1-Chlor-octanol-(2)	Na ₂ SO ₃	15	77	99—100°
B	1-Brom-octanol-(2)	Na ₂ SO ₃	7	58	99—100°
C	1.2-Epoxy-octan	Na ₂ SO ₃	2	69	99—100°
D	1.2-Epoxy-octan	NaHSO ₃ ^{a)}	4	37	99—100°
E	2-Brom-octanol-(1)	Na ₂ SO ₃	5	39	99—100°
F	1-Chlor-undecanol-(2)	Na ₂ SO ₃	25	10	98—99.5°
G	1-Brom-undecanol-(2)	Na ₂ SO ₃	20	12	98—99.5°
H	1-Brom-dodecanol-(2)	Na ₂ SO ₃	32	20	95—96° ^{b)}
J	1.2-Epoxy-dodecan	Na ₂ SO ₃	10	19	95—96° ^{c)}

a) 2.5 Mol NaHSO₃; 1 Mol Epoxyd.

b) *S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalz*, Schmp. 181—182°.

c) *S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalz*, Schmp. 181—182°.

Natrium-2-hydroxy-octan-sulfonat-(1) (Tab. 3, A).

C₈H₁₇O₄SNa (232.3) Ber. C 41.36 H 7.38 Na 9.90 S 13.80
Gef. C 41.97 H 7.58 Na 9.73 S 13.61

S-Benzyl-isothiuronium-2-hydroxy-octan-sulfonat-(1) (Tab. 3, A).

C₁₆H₂₈N₂O₄S₂ (376.5) Ber. C 51.04 H 7.50 N 7.44 S 17.03
Gef. C 51.18 H 7.59 N 6.94 S 17.00

Natrium-2-hydroxy-undecan-sulfonat-(1) (Tab. 3, F).

C₁₁H₂₃O₄SNa (274.4) Ber. C 48.15 H 8.45 Na 8.38 S 11.69
Gef. C 47.70 H 8.72 Na 8.59 S 11.75

S-Benzyl-isothiuronium-2-hydroxy-undecan-sulfonat-(1) (Tab. 3, F).

C₁₉H₃₄N₂O₄S₂ (418.6) Ber. C 54.52 H 8.19 N 6.68 S 15.32
Gef. C 55.05 H 8.32 N 7.02 S 15.15

Natrium-2-hydroxy-dodecan-sulfonat-(1) (Tab. 3, H).

C₁₂H₂₅O₄SNa (288.4) Ber. C 49.97 H 8.74 Na 7.98 S 11.12
Gef. C 50.25 H 9.03 Na 8.13 S 11.32

S-Benzyl-isothiuronium-2-hydroxy-dodecan-sulfonat-(1) (Tab. 3, H).

$C_{20}H_{36}N_2O_4S_2$ (432.6) Ber. C 55.52 H 8.39 N 6.48 S 14.82
Gef. C 55.23 H 8.52 N 6.30 S 14.71

S-[p-Brom-benzyl]-isothiuronium-2-hydroxy-dodecan-sulfonat-(1) (Tab. 3, H): Glänzende Plättchen (Essigester) vom Schmp. 181—182°.

$C_{20}H_{35}BrN_2O_4S_2$ (511.5) Ber. C 46.96 H 6.90 Br 15.62 N 5.48 S 12.53
Gef. C 46.61 H 6.60 Br 15.71 N 5.28 S 12.68

9. *2-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) aus Oxosulfonaten*¹¹⁾: 40—60 g *Natrium-2-oxo-alkan-sulfonat-(1)* in 150—200 ccm Wasser wurden in einem Schüttelautoklaven mit Raney-Nickel (10% Legierung, bez. auf Sulfonat) bei 100° und einem Anfangsdruck von 180—200 atü mit *Wasserstoff* reduziert. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde zur Trockene eingedampft. Zeigte das IR-Spektrum des Rückstandes noch die CO-Bande bei 1700/cm, so wurde die Reduktion wiederholt. Das Rohprodukt wurde aus wasserhaltigem Äthanol umkristallisiert, die Kristalle zunächst an der Luft, dann bei 80° und schließlich im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Ausb. 80—90%.

Die Misch-Schmpp. der *S-Benzyl-isothiuroniumsalze* mit den über die Halogenhydrine oder Epoxyde hergestellten Hydroxysulfonaten erleiden keine Depression. Tab. 4 enthält die Analysen-Daten und Schmpp.

S-[p-Brom-benzyl]-isothiuronium-2-hydroxy-dodecan-sulfonat-(1): Glänzende Plättchen (aus Essigester). Schmp. 181—182°, keine Depression mit den Salzen H^{b)} und J^{c)} in Tab. 3.

S-[p-Brom-benzyl]-isothiuronium-2-hydroxy-octan-sulfonat-(1): Glänzende Plättchen (aus Essigester). Schmp. 134—135°.

$C_{16}H_{27}BrN_2O_4S_2$ (455.4) Ber. C 42.19 H 5.98 N 6.15 S 14.08
Gef. C 42.43 H 6.23 N 6.11 S 14.31

10. *Natrium-1-hydroxy-octan-sulfonat-(2)*

*Mononatriumsalz der α -Sulfo-caprylsäure*²⁸⁾: Zu 108 g (0.75 Mol) *Caprylsäure* (gaschromatographisch einheitlich), gelöst in 210 ccm CCl_4 , wurde eine Lösung von 97 g (1.21 Mol) *Schwefeltrioxyd* in 175 ccm CCl_4 im Laufe von 90 Min. unter lebhaftem Rühren zugeetropt, anschließend 2 Stdn. lang auf 60° erhitzt. Da im Kühlschr. keine Sulfonsäure auskristallisierte, wurde die Reaktionsmischung in 250 ccm kaltes Wasser eingerührt und die freie Schwefelsäure mit 250 ccm 4 *n* NaOH neutralisiert. Nach Abtrennen des CCl_4 und Zusatz von 70 g Na_2SO_4 zu der heißen wäbr. Lösung kristallisierte beim Erkalten das *Mononatriumsalz der Sulfo-caprylsäure*, gemischt mit etwas Natriumsulfat, aus. Das Rohprodukt wurde 2 mal aus 10-proz. Natriumsulfatlösung umkristallisiert. Ausb. 96 g (52%).

*Natrium- α -sulfo-caprylsäure-isobutylester*²⁹⁾: 78 g (0.32 Mol) *Mononatriumsalz der Sulfo-caprylsäure*, 200 ccm *Isobutylalkohol*, 150 ccm Benzol und 2 ccm Schwefelsäure wurden unter Rückfluß mit Wasserabscheider solange gekocht, bis die erwartete Wassermenge (5.8 ccm) abdestilliert war und sich nicht mehr erhöhte (ca. 18 Stdn.). Die freie Schwefelsäure wurde mit Natriummethylatlösung neutralisiert, das ausgefallene Natriumsulfat abgesaugt und die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, zum Schluß unter Zusatz von Toluol zur azeotropen Entfernung der letzten Reste Isobutylalkohol. Der rohe *Natrium- α -sulfo-caprylsäure-isobutylester* (96 g) wurde ohne Reinigung zur Reduktion eingesetzt.

²⁸⁾ A. J. STIRTON, J. K. WEIL, A. A. STAWITZKE und S. JAMES, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 29, 198 [1952]; J. K. WEIL, R. G. BISTLINE und A. J. STIRTON, ebenda 32, 370 [1955]; Org. Syntheses 36, 83 [1956].

²⁹⁾ J. K. WEIL, L. P. WITNAUER und A. J. STIRTON, J. Amer. chem. Soc. 75, 4859 [1953].

Tab. 4. Natrium- und *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze der 2-Hydroxy-alkan-sulfonsäuren-(1)

	Summenformel (Mol.-Gew.)	Na	S	<i>S</i> -Benzyl-isothiuro- niumsalz	C	H	N	S
Natrium-2-hydroxy- octan-sulfonat-(1)	$C_8H_{17}O_4SNa$ (232.3)	Ber. 9.90 Gef. 9.79	13.80 13.44	$C_{16}H_{28}N_2O_4S_2$ (376.5) Schmp. 99–100°	Ber. 51.04 Gef. 51.30	7.50 7.51	7.44 7.16	17.03 17.34
Natrium-2-hydroxy- nonan-sulfonat-(1)	$C_9H_{19}O_4SNa$ (246.3)	Ber. 9.34 Gef. 9.40	13.02 12.63	$C_{17}H_{30}N_2O_4S_2$ (390.6) Schmp. 98–100°	Ber. 52.28 Gef. 52.24	7.74 7.80	7.14 7.39	16.42 16.18
Natrium-2-hydroxy- decan-sulfonat-(1)	$C_{10}H_{21}O_4SNa$ (260.3)	Ber. 8.84 Gef. 9.19	12.31 12.44	$C_{18}H_{32}N_2O_4S_2$ (404.6) Schmp. 98–100°	Ber. 53.44 Gef. 53.21	7.97 8.25	6.93 6.62	15.85 15.68
Natrium-2-hydroxy- undecan-sulfonat-(1)	$C_{11}H_{23}O_4SNa$ (274.4)	Ber. 8.38 Gef. 8.89	11.69 11.48	$C_{19}H_{34}N_2O_4S_2$ (418.6) Schmp. 98–100°	Ber. 54.52 Gef. 54.91	8.19 8.32	6.69 6.82	15.32 15.42
Natrium-2-hydroxy- dodecan-sulfonat-(1)	$C_{12}H_{25}O_4SNa$ (288.4)	Ber. 7.98 Gef. 7.63	11.12 11.01	$C_{20}H_{36}N_2O_4S_2$ (432.6) Schmp. 95–96°	Ber. 55.52 Gef. 55.82	8.39 8.66	6.48 6.72	14.82 14.71

*Natrium-1-hydroxy-octan-sulfonat-(2)*³⁰⁾: 85.5 g (ca. 0.26 Mol) roher *Natrium- α -sulfo-caprylsäure-isobutylester*, gelöst in 600 ccm wasserfreiem Äther, wurden im Verlaufe von 20 Min. unter Kühlen und kräftigem Rühren in eine Suspension von 6 g (0.16 Mol) $LiAlH_4$ in 200 ccm Äther eingetragen. Während des anschließenden 4stdg. Erwärmens unter Rückfluß mußte mit weiteren 100 ccm Äther verdünnt werden. Dann wurde mit Wasser und verd. Schwefelsäure zersetzt, aus der wäßr. Phase das Aluminium mit verd. Natronlauge ausgefällt, das Hydroxyd abfiltriert und mehrmals mit Wasser ausgekocht. Nach Einengen kristallisierte das rohe *Hydroxysulfonat* aus; es wurde aus Wasser umkristallisiert und erst an der Luft, dann bei 105° getrocknet. Glänzende Plättchen. Ausb. 35 g (58%). Das Salz ist frei von Lithium (flammenspektroskopisch) und verbraucht kein Permanganat; die Sulfogruppe ist also bei der Reduktion intakt geblieben.

$C_8H_{17}O_4SNa$ (232.3) Ber. Na 9.90 S 13.80 Gef. Na 9.69 S 13.52

S-Benzyl-isothiuronium-1-hydroxy-octan-sulfonat-(2): Glänzende Plättchen (aus Essigester), Schmp. 73—74°.

$C_{16}H_{28}N_2O_4S_2$ (376.5) Ber. C 51.04 H 7.50 N 7.44 Gef. C 51.01 H 7.20 N 7.57

S-[p-Brom-benzyl]-isothiuronium-1-hydroxy-octan-sulfonat-(2): Glänzende Plättchen (aus Essigester), Schmp. 90.5—91.5°.

$C_{16}H_{27}BrN_2O_4S_2$ (455.4) Ber. C 42.19 H 5.98 N 6.15 S 14.08
Gef. C 42.18 H 6.05 N 6.21 S 14.25

Die *IR-Spektren* wurden mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 (VEB Carl Zeiss, Jena) aufgenommen; Präparation: Kaliumbromid.

³⁰⁾ Höhere Homologe dieses Sulfonats sind durch Reduktion der Methyl- bzw. Isopropylester entsprechender α -Sulfo-carbonsäure-Salze mit $LiBH_4$ dargestellt worden³¹⁾. Wir fanden, daß die Reduktion auch mit $LiAlH_4$ glatt verläuft.

³¹⁾ J. K. WEIL, F. O. SMITH und A. J. STIRTON, J. org. Chemistry 27, 2950 [1962].