

FRITZ PÜSCHEL und CLAUS KAISER *)

Über höhermolekulare aliphatische Sulfonsäuren, II ¹⁾

3-Hydroxy-n-alkan-sulfonsäuren-(1) und ihre inneren Ester (1.3-Sultone)

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

(Eingegangen am 2. April 1964)

Die aus 1-Chlor-n-alkanonen-(3) und Natriumsulfit erhältlichen Natrium-3-oxo-alkan-sulfonate-(1) lassen sich mit Wasserstoff katalytisch zu Natrium-3-hydroxy-alkan-sulfonaten-(1) reduzieren. Durch Erhitzen der freien 3-Hydroxy-alkan-sulfonsäuren in siedendem Xylol erhält man 1.3-Sultone, die von C₁₀ aufwärts gut kristallisieren. Daneben bilden sich, offenbar durch Isomerisierung, die entsprechenden, wesentlich tiefer schmelzenden 1.4-Sultone. Die chemischen Befunde erfahren eine Stütze durch IR-Aufnahmen.

Höhermolekulare 3-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) sind bisher nur von J. WILLEMS²⁾ beschrieben worden, der die Natriumsalze von 3-Hydroxy-heptan-, -undecan- und -nonadecan-sulfonsäure-(1) durch radikalische Anlagerung von NaHSO₃ an entsprechende Δ¹-Alkenole-(3) herstellte. Wir probierten die Synthese mit Undecen-(1)-ol-(3) und Dodecen-(1)-ol-(3) aus, erhielten aber stark verunreinigte Sulfonate, die durch Umkristallisation nicht zu reinigen waren. Nach dieser Methode entstehen keine einheitlichen Reaktionsprodukte.

Auf Grund unserer bei der Synthese der höhermolekularen 2-Hydroxy-alkan-sulfonate gemachten guten Erfahrungen¹⁾ stellten wir die 3-Hydroxy-alkansulfonate ebenfalls über die entsprechenden Oxo-alkansulfonate in guten Ausbeuten her. Die für die Umsetzung mit Natriumsulfit benötigten 1-Chlor-alkanone-(3) sind thermisch instabil und zersetzen sich leicht beim Destillieren. Wir verwendeten sie daher undestilliert für die STRECKERSche Reaktion, legten aber größten Wert auf die Reinheit der als Ausgangssubstanzen dienenden Carbonsäurechloride. Ebenso wie die 1-Chlor-alkanone-(2) reagieren auch die 1-Chlor-alkanone-(3) recht schnell mit Na₂SO₃. Die Reduktion der Oxo- zur Hydroxy-Gruppe erfolgte mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel unter den gleichen Bedingungen wie bei der Reduktion der 2-Oxo-sulfonate¹⁾.

Zur Charakterisierung wurden sowohl von den 3-Oxo- als auch von den 3-Hydroxy-sulfonaten die *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze hergestellt (Schmpp. s. Tab. 1). Im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen der in 2-Stellung substituierten Sulfonsäuren¹⁾ sind die Schmpp. der *S*-Benzyl-isothiuronium-3-oxo-sulfonate und besonders der *S*-Benzyl-isothiuronium-3-hydroxy-sulfonate deutlich von der Kettenlänge des Alkylrestes abhängig.

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

1) I. Mittel.: F. PÜSCHEL und C. KAISER, Chem. Ber. 97, 2903 [1964], vorstehend.

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

Tab. 1. Schmelzpunkte der
S-Benzyl-isothiuronium-3-oxo- und -3-hydroxy-alkan-sulfonate-(1)
(aus Essigester kristallisiert)

Kettenlänge	3-Oxo-sulfonate	3-Hydroxy-sulfonate
C ₆	94–95°	121–122.5°
C ₈	92–93°	108–109°
C ₁₀	91–92°	101–103°
C ₁₁	100–102°	96–98° 88–90° a)
C ₁₂	97–99°	90–91.5° 81–82° a)
C ₁₄	103.5–105°	82–84°

a) Aus wasserhaltigem Äthanol.

Die Natrium-3-oxo-alkansulfonate besitzen etwa die gleiche gute Wasserlöslichkeit wie ihre 2-Oxo-Isomeren¹⁾. Noch besser lösen sich die 3-Hydroxy-alkansulfonate in Wasser. Daraus kann gefolgert werden, daß bei diesen Sulfonaten die Ausbildung von stabilen *intramolekularen* H-Brückenbindungen zwischen der OH-Gruppe und einem Sauerstoffatom der SO₂-Gruppe, wie wir sie bei den sehr viel schwerer löslichen 2-Hydroxy-alkansulfonaten annehmen müssen¹⁾, nicht eintreten kann. Im Gegensatz zu den letzteren sind daher die *intermolekular* nur locker gebundenen OH-Gruppen in der Lage, durch Assoziation mit Wassermolekülen die Hydrophilie der Salze zu verstärken und ihre Wasserlöslichkeit zu erhöhen. Die Löslichkeit der Calciumsalze der 3-Hydroxy-sulfonate ist relativ gut, dagegen lösen sich Strontiumsalze schon beachtlich schwer und Bariumsalze sehr schwer in Wasser. Als höhermolekulare Parafinkettensalze besitzen die Alkali-oxo- und -hydroxy-alkansulfonate mit 8 und mehr C-Atomen ausgeprägte grenzflächenaktive Eigenschaften.

Innere Ester von 3-Hydroxy-alkan-sulfonsäuren-(1) (1.3-Sultone) niedrigeren Molekulargewichts sind in größerer Zahl beschrieben worden. Das einfachste γ -Sulton, 1.3-Propan-sulton, stellten J. H. HELBERGER³⁾ sowie SMITH und Mitarbb.⁴⁾ aus 3-Hydroxy-propansulfonsäure, FURUKAWA und Mitarbb.⁵⁾ auch aus 3-Chlor-propansulfonsäure durch Erhitzen dar. Dieses Sulton ist heute bereits ein Produkt der chemischen Industrie geworden. Auch das 1.3-Butansulton und einige höhermolekulare γ -Sultone sind bekannt und meist durch Wasserabspaltung aus entsprechenden Hydroxysulfonsäuren erhalten worden⁶⁾. Bei der Sulfonierung γ -verzweigter niedrigmolekularer Olefine erhielten F. G. BORDWELL, R. D. CHAPMAN und C. E. OSBORNE⁷⁾ eine Anzahl von in 3-Stellung verzweigten, tert. 1.3-Sultonen.

Wir erhielten Sultone der höhermolekularen 3-Hydroxy-alkan-sulfonsäuren-(1) nach der von WILLEMS⁶⁾ angegebenen Methode, die wir aber für unsere Zwecke etwas abänderten. Die 1.3-Sultone der 3-Hydroxy-hexan- und der 3-Hydroxy-octan-sulfonsäure-(1) sind bei Raumtemperatur ölige Flüssigkeiten, die der höhermolekularen Säuren feste, aus Benzin gut kristallisierende Substanzen (s. Tab. 4, S. 2924).

³⁾ J. H. HELBERGER, Liebigs Ann. Chem. **588**, 71 [1954].

⁴⁾ C. W. SMITH, D. G. NORTON und S. A. BALLARD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 748 [1953].

⁵⁾ K. FURUKAWA, I. TAMAI und R. ODA, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **59**, 1028 [1956]; C. **1960**, 7814.

⁶⁾ J. WILLEMS, Bull. Soc. chim. belges **64**, 747 [1955]; C. **1958**, 3282.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 2002 [1959].

Das γ -Sulton der 3-Hydroxy-undecan-sulfonsäure-(1) gewannen wir auch durch Erhitzen der freien Undecen-(2)-sulfonsäure-(1) in siedendem Xylol, jedoch nur zu 4–5%. Diese Reaktion erklären wir durch die Anlagerung eines Protons an die polarisierte Doppelbindung der ungesättigten Sulfonsäure unter Bildung eines Carboniumions, das sich durch Ringbildung stabilisiert. Nebenher verlaufen sicherlich säurekatalysierte Polymerisationen, wodurch der größte Teil der Sulfonsäure verharzt.

Das γ -Sulton C_{14} erhielten wir aus der 3-Hydroxy-tetradecan-sulfonsäure-(1) nur in kleiner Ausbeute. Aus den Mutterlaugen ließ sich aber eine weitere, nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Benzin bei 38–39° schmelzende Kristallfraktion isolieren, die in Benzin wesentlich leichter löslich war, jedoch die gleiche Zusammensetzung besaß. Wir vermuten, daß es sich um ein Gemisch aus γ -Sulton C_{14} und δ -Sulton C_{14} handelt. Das letztere könnte durch Hydridverschiebung in einem intermediären Carboniumion entstanden sein⁸⁾.

Da die Cyclisierung bei ca. 140° stattfand, einer Temperatur, bei der im stark sauren Milieu schon sehr leicht eine Isomerisierung eintreten kann, erscheint uns die Bildung einer gewissen Menge δ -Sulton durchaus wahrscheinlich. Über Ringverengungen während der Sultonbildung haben TRUCE und HOERGER⁸⁾ sowie B. HELFERICH und V. BÖLLERT⁹⁾ berichtet. Dagegen wurde eine Ringerweiterung bisher nicht beobachtet.

Eine Stütze für unsere Vermutung erhielten wir aus dem Vergleich der IR-Spektren. Die Spektren der kristallinen γ -Sultone C_{10} , C_{11} , C_{12} und C_{14} zeigen die gleiche Bandenfolge. In den Spektren (Abbild. a und b als Beispiele) treten eine symm. SO_2 -Valenzschwingung bei 1170 und eine asymm. SO_2 -Valenzschwingung bei 1370/cm auf. Bei 1200/cm befindet sich eine weitere Absorptionsbande, die mit Vorbehalt einer Aufspaltung der symm. SO_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

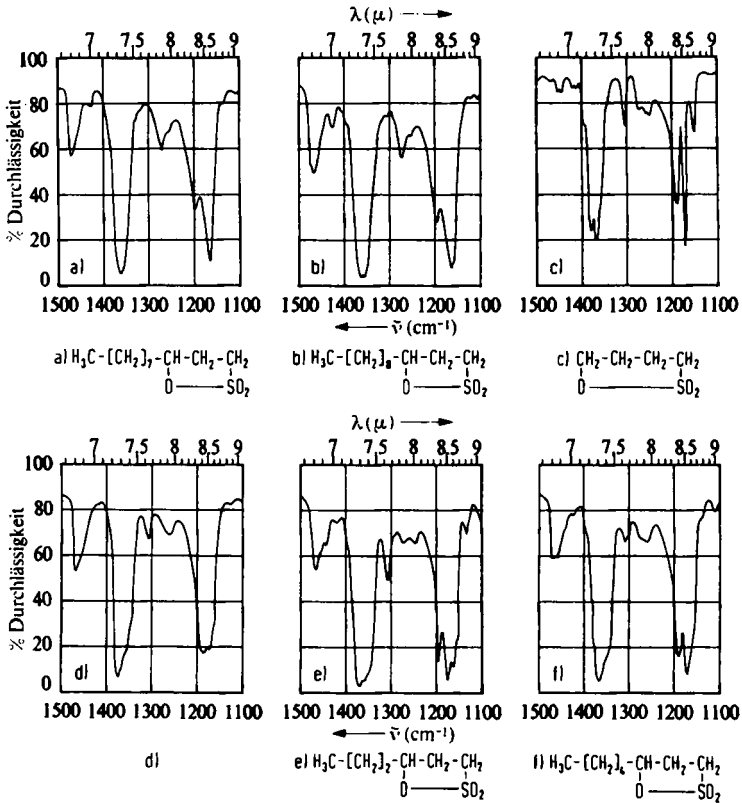
Das Spektrum (Abbild. c) des 1.4-Butansultons¹⁰⁾ zeigt eine symm. SO_2 -Valenzschwingung bei 1175 und eine asymm. bei 1375/cm, aufgespalten zu 1375/1385/cm. Gleichzeitig treten in diesem Sulton neu auf eine schwache Bande bei 1155 und eine bei 1305/cm. Die Zuordnung dieser Banden zum Aufspaltungsbild der SO_2 -Banden bzw. Systembanden ist nicht eindeutig. Wir möchten sie als durch Ringschwingungen verursacht ansehen. Das bei der Darstellung des γ -Sultons C_{14} entstandene Nebenprodukt (Schmp. 38–39°) enthält in seinem IR-Spektrum (Abbild. d) ebenfalls die arteigenen Banden des 1.4-Butansultons bei 1305 und bei 1155/cm; die letztere erscheint als Schulter der symm. SO_2 -Valenzschwingung. Da im IR-Spektrum dieser Substanz die Aufspaltung der asymm. SO_2 -Valenzschwingung, verglichen mit 1.4-Butansulton, fehlt, läßt sich das IR-Spektrum nur so deuten, daß hier eine Mischung von γ - und δ -Sulton vorliegt.

Gemische von γ - und δ -Sultonen dürften auch bei den flüssigen Sultonen C_6 und C_8 vorliegen. Im IR-Spektrum des 1.3-Hexansultons (Abbild. e) tritt wieder die Bandenfolge des 1.4-Butansultons auf, allerdings ebenfalls ohne Aufspaltung der asymm. SO_2 -Valenzschwingung. Beim Vorliegen eines Gemisches ist diese Aufspaltung nicht unbedingt zu erwarten, da der Bandencharakter des γ -Sultons Überlagerungen wahr-

⁸⁾ W. E. TRUCE und F. D. HOERGER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5357 [1954].

⁹⁾ Chem. Ber. **94**, 505 [1961].

¹⁰⁾ J. H. HELBERGER und H. LANTERMANN, Liebigs Ann. Chem. **586**, 158 [1954].



Abbild. a–f. IR-Spektren (7–10-proz. Lösung in CCl_4) von a) 1.3-Undecansulton, b) 1.3-Dodecansulton, c) 1.4-Butansulton, d) Gemisch von 1.3- und 1.4-Tetradecansulton, e) 1.3-Hexansulton und f) 1.3-Octansulton

scheinlich macht. Im IR-Spektrum des 1.3-Octansultons (Abbild. f) ist dieses Strukturmerkmal gegenüber dem Hexansulton abgeschwächt, aber noch immer deutlich ausgeprägt.

Man kann aus den Befunden folgern, daß bei der Darstellung der γ -Sultone stets δ -Sultone als Nebenprodukte gebildet werden, die einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt besitzen und in Benzin viel leichter löslich sind als die γ -Sultone. Hieraus erklärt sich die Möglichkeit zur Reindarstellung der kristallinen γ -Sultone C_{10} , C_{11} , C_{12} und C_{14} ; die δ -Sultone bleiben in den Mutterlaugen. Dagegen lassen sie sich aus den flüssigen Sulton-Gemischen C_6 und C_8 destillativ nicht abtrennen.

Wir sind Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR für Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren aufrichtig dankbar. Herrn D. BLUMBERG danken wir für wertvolle experimentelle Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmpp. uncorr.)

1. *Alkyl-vinyl-carbinole*: In Anlehnung an die Vorschrift von R. DELABY¹¹⁾ wurden durch GRIGNARD-Synthese aus *n-Octylbromid* bzw. *n-Nonylbromid*, beide gaschromatographisch rein, und frisch dest. *Acrolein* Undecen-(1)-ol-(3) bzw. Dodecen-(1)-ol-(3) dargestellt und über eine 1 m lange Füllkörperkolonne destilliert; farblose Flüssigkeiten.

*Undecen-(1)-ol-(3)*²⁾, Ausb. 53%, Sdp.₁₀ 110.5–111°, n_D^{20} 1.4451.

C₁₁H₂₂O (170.3) Ber. C 77.58 H 13.01 O 9.41 JZ 149 OHZ 330
Gef. C 77.42 H 13.12 O 9.21 JZ 148*) OHZ 329

Dodecen-(1)-ol-(3), Ausb. 51%, Sdp.₁₀ 122–122.5°, n_D^{20} 1.4471 (Lit.¹¹⁾: n_D^{15} 1.4505).

C₁₂H₂₄O (184.3) Ber. JZ 138 OHZ 305 Gef. JZ 139*) OHZ 304

2. *1-Chlor-n-alkanone-(3)*: *1-Chlor-hexanon-(3)* wurde nach K. BOWDEN, E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES und B. C. L. WEEDON¹²⁾ aus *n-Buttersäurechlorid*, AlCl₃ und Äthylen hergestellt. Ausb. 32%, Sdp.₁₀ 61–62°, n_D^{20} 1.4357.

Bei der Destillation zersetzte sich ein Teil des Ketons unter HCl-Abspaltung, das Vinylketon scheint sich teilweise polymerisiert zu haben.

Die *1-Chlor-alkanone-(3)* mit 8, 10, 11, 12 und 14 C-Atomen stellten wir nach der sehr gut ausgearbeiteten Methode von H. P. KAUFMANN und W. STAMM¹³⁾ her, wobei die Rohprodukte in 95–100% Ausb. anfielen. Da die geringfügigen Verunreinigungen bei der Weiterverarbeitung nicht störten, verzichteten wir auf die Destillation der zersetzlichen Ketone und setzten sie später als Rohprodukte ein.

Die verwendeten Säurechloride waren aus reinsten Carbonsäuren mit Thionylchlorid hergestellt, ihre Siedegrenzen betragen höchstens 1°.

3. *Natrium-3-oxo-alkan-sulfonate-(1)*: Die rohen *1-Chlor-alkanone-(3)* wurden mit Na₂SO₃ in wäbr. Lösung nach der in l. c.¹⁾ gegebenen Vorschrift umgesetzt. Es genügte 30–60 Min. langes Kochen und Rühren; die Reaktion war auch bei den höheren Homologen nach 30 Min. im wesentlichen beendet. Geringe Mengen einer meistens mitentstandenen gelben Schmiere ließen sich aus der Reaktionslösung durch Abfiltrieren oder Ausäthern entfernen; auch die über Nacht ausgefallenen Kristalle wurden zum Schluß noch mehrmals mit Äther gewaschen, bis sie völlig farblos waren; Rohausb. 75–94%.

Die Natriumsalze bilden, aus wasserhaltigem Äthanol umkristallisiert, farblose glänzende Plättchen. Sie wurden zunächst an der Luft, dann im Trockenschrank bei 80° und zum Schluß im Vakuumexsikkator getrocknet.

Von allen 3-Oxo-alkansulfonaten wurden die *S-Benzyl-isothiuroniumsalze* hergestellt¹⁾ und aus Essigester mehrmals umkristallisiert. Sie bilden entweder feine verfilzte Nadelchen oder prachtvolle Nadeln.

Tab. 2 enthält die Elementaranalysen der Natrium- und *S-Benzyl-isothiuroniumsalze* sowie deren Schmelzpunkte.

4. *Natrium-3-hydroxy-alkan-sulfonate-(1)*

a) *Hydrierung der Natrium-3-oxo-alkan-sulfonate-(1)*: Die katalyt. Hydrierung erfolgte mit Raney-Nickel, wie für die 2-Hydroxy-alkansulfonate beschrieben¹⁾. Abgesehen von

*) Jodzahl nach KAUFMANN.

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [5], 3, 2378 [1936].

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] 1946, 45.

¹³⁾ Chem. Ber. 91, 2121 [1958].

Natrium-3-oxo-tetradecansulfonat, das 15 Stdn. bei 110–120° hydriert werden mußte, genügte eine Hydrierungsdauer von 8–10 Stdn. bei 100°. Rohausb. (durch Eindampfen der wäbr. Lösungen) 90–93%. Die bereits recht reinen 3-Hydroxy-sulfonate können durch Umkristallisieren aus 95-proz. Äthanol gereinigt werden. Die Natriumsalze kristallisieren in sehr kleinen Kristallen aus. Die *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze, aus wäbr. Lösung der Natriumsalze gefällt, wurden aus Essigester mehrfach umkristallisiert; glänzende Nadeln oder kleine Kristallplättchen.

Tab. 2. Natrium- und *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze der 3-Oxo-alkan-sulfonsäuren-(1)

Natrium-3-oxo-	Summenformel (Mol.-Gew.)	Na	S	<i>S</i> -Benzyl-isothiuroniumsalz	C	H	N	S
-hexan-sulfonat-(1)	C ₆ H ₁₁ O ₄ SNa (202.2)	Ber. 11.37 Gef. 11.10	15.86 15.67	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₄ S ₂ (346.5) Schmp. 94–95°	Ber. 48.53 Gef. 48.60	6.40 6.30	8.09 8.32	18.57 18.32
-octan-sulfonat-(1)	C ₈ H ₁₅ O ₄ SNa (230.3)	Ber. 9.99 Gef. 9.73	13.92 13.52	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₄ S ₂ (374.5) Schmp. 92–93°	Ber. 51.31 Gef. 51.16	7.00 7.32	7.48 7.64	17.12 17.04
-decan-sulfonat-(1)	C ₁₀ H ₁₉ O ₄ SNa (258.3)	Ber. 8.90 Gef. 9.01	12.41 12.18	C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₂ (402.6) Schmp. 91–93°	Ber. — Gef. —	—	6.96 7.09	15.93 16.11
-undecan-sulfonat-(1)	C ₁₁ H ₂₁ O ₄ SNa (272.3)	Ber. 8.45 Gef. 8.24	11.77 11.62	C ₁₉ H ₃₂ N ₂ O ₄ S ₂ (416.6) Schmp. 100–102°	Ber. 54.78 Gef. 55.39	7.74 8.13	6.73 6.51	15.39 15.15
-dodecan-sulfonat-(1)	C ₁₂ H ₂₃ O ₄ SNa (286.4)	Ber. 8.03 Gef. 8.25	11.20 11.07	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ O ₄ S ₂ (430.6) Schmp. 97–99°	Ber. 55.78 Gef. 55.88	7.96 8.25	6.51 6.41	14.89 14.80
-tetradecan-sulfonat-(1)	C ₁₄ H ₂₇ O ₄ SNa (314.4)	Ber. 7.32 Gef. 7.38	10.20 10.29	C ₂₂ H ₃₈ N ₂ O ₄ S ₂ (458.7) Schmp. 103–105°	Ber. 57.61 Gef. 57.53	8.35 8.46	6.11 5.95	13.98 13.52

Tab. 3. Natrium- und *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze der 3-Hydroxy-alkan-sulfonsäuren-(1)

Natrium-3-hydroxy-	Summenformel (Mol.-Gew.)	Na	S	<i>S</i> -Benzyl-isothiuroniumsalz	C	H	N	S
-hexan-sulfonat-(1)	C ₆ H ₁₃ O ₄ SNa (204.2)	Ber. 11.26 Gef. 11.12	15.70 15.41	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₄ S ₂ (348.5) Schmp. 121–122°	Ber. 48.25 Gef. 47.96	6.94 7.47	8.04 8.23	18.40 18.21
-octan-sulfonat-(1)	C ₈ H ₁₇ O ₄ SNa (232.3)	Ber. 9.90 Gef. 9.77	13.80 13.51	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₄ S ₂ (376.5) Schmp. 108–109°	Ber. — Gef. —	—	7.44 7.53	17.03 16.92
-decan-sulfonat-(1)	C ₁₀ H ₂₁ O ₄ SNa (260.3)	Ber. 8.84 Gef. 8.97	12.31 12.14	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₄ S ₂ (404.6) Schmp. 101–103°	Ber. — Gef. —	—	6.93 6.74	15.85 15.99
-undecan-sulfonat-(1)	C ₁₁ H ₂₃ O ₄ SNa (274.4)	Ber. 8.38 Gef. 8.59	11.69 11.83	C ₁₉ H ₃₄ N ₂ O ₄ S ₂ (418.6) Schmp. 96–98°	Ber. 54.52 Gef. 54.72	8.19 8.26	6.69 6.58	15.32 15.31
-dodecan-sulfonat-(1)	C ₁₂ H ₂₅ O ₄ SNa (288.4)	Ber. 7.98 Gef. 7.67	11.12 11.00	C ₂₀ H ₃₆ N ₂ O ₄ S ₂ (432.6) Schmp. 90–92°	Ber. 55.52 Gef. 55.44	8.39 8.54	6.48 6.35	14.82 14.81
-tetradecan-sulfonat-(1)	C ₁₄ H ₂₉ O ₄ SNa (316.4)	Ber. 7.27 Gef. 7.34	10.13 9.92	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₄ S ₂ (460.7) Schmp. 82–84°	Ber. — Gef. —	—	6.08 5.80	13.92 14.01

Tab. 3 enthält die analytischen Angaben für die Natrium- und *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze sowie die Schmelzpunkte der letzteren (aus Essigester). Aus wasserhaltigem Äthanol kristallisieren die *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze der 3-Hydroxy-sulfonsäuren C_{11} und C_{12} in einer tiefer schmelzenden Form (C_{11} : Schmp. 88–90°, C_{12} : Schmp. 81–82°).

S-[*p*-Brom-benzyl]-isothiuronium-3-hydroxy-undecan-sulfonat-(1): Aus dem Natriumsalz mit *S*-[*p*-Brom-benzyl]-isothiuroniumbromid in wäbr. Lösung. Glänzende Plättchen (aus Essigester), Schmp. 154–155°.

$C_{19}H_{33}BrN_2O_4S_2$ (497.5) Ber. C 45.87 H 6.69 Br 16.06 N 5.63 S 12.89
Gef. C 45.57 H 6.51 Br 16.14 N 5.39 S 12.71

b) *Radikalische Anlagerung von NaHSO₃ an Undecen-(1)-ol-(3) und Dodecen-(1)-ol-(3)*: Nach der Vorschrift von WILLEMS²⁾ wurden 0.5 Mol = 85 g *Undecen-(1)-ol-(3)*, 125 ccm 5 *n* NaHSO₃-Lösung, 225 ccm Methanol und 3 ccm tert.-Butyl-perbenzoat 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht; die erhaltene klare Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Es gelang jedoch mit keinem der Lösungsmittel Äthanol, Methanol, Butanol, Dioxan/Wasser oder Dimethylformamid, durch Kristallisation ein reines Natrium-3-hydroxy-undecan-sulfonat-(1) zu erhalten. Alle Kristallfraktionen waren mit ungesättigten Sulfonaten unbekannter Struktur verunreinigt. Daß das erwartete Hydroxysulfonat zu einem Teil entstanden war, konnte durch Umsetzung von 2.7 g des Rohproduktes mit 3.3 g *S*-[*p*-Brom-benzyl]-isothiuroniumbromid in heißer wäbr. Lösung bewiesen werden, wobei ein öliges Produkt anfiel. Bei dem Versuch, das Öl mit Essigester auszuschütteln, schieden sich in der wäbr. Schicht 1.9 g (38%) Kristalle ab, Schmp. 150–152°. Das Rohprodukt wurde aus wäbr. Äthanol, dann zweimal aus Äthanol/Essigester umkristallisiert; glänzende Plättchen, Schmp. 154–155°, identisch mit dem aus reinem Natrium-3-hydroxy-undecansulfonat-(1) (s. o.) erhaltenen Salz (Mischprobe). Demnach dürften bei der Anlagerung von Hydrogensulfrit an Undecenol etwa 40–50% Natrium-3-hydroxy-undecan-sulfonat-(1) neben anderen Produkten gebildet werden.

5. 1.3-Alkansultone

1.3-Hexansulton: In Anlehnung an eine Vorschrift von HELFERICH und BÖLLERT⁹⁾ leiteten wir in eine Suspension von 70 g (0.344 Mol) *Natrium-3-hydroxy-hexan-sulfonat-(1)* in 300 ccm absol. Äthanol Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, wobei sich die Mischung bis zum Sieden erhitzte. Tags darauf wurde die alkoholische Lösung vom Natriumchlorid abgeseugt, i. Vak. unter gelindem Erwärmen eingedampft und die als Rückstand verbleibende, braungefärbte Sulfonsäure 3 Stdn. bei 0.1–0.3 Torr auf 100–110° erhitzt. Die Masse wurde dann in 300 ccm Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser neutral gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf gingen 41 g einer öligen Substanz über, die bei erneuter Destillation 38.4 g (69%) *1.3-Hexansulton* als farbloses Öl vom Sdp._{0.1} 98–102° ergaben. Das Produkt enthält nach dem IR-Spektrum etwas 1.4-Sulton.

Für die Darstellung der *höhermolekularen Sultone* aus den Natriumsalzen der 3-Hydroxyalkan-sulfonsäuren-(1) haben wir das Verfahren von WILLEMS⁶⁾ abgewandelt. Die wie im ersten Beispiel erzeugte äthanol. Lösung der freien Hydroxysulfonsäure wird nur soweit vom Äthanol befreit; daß noch eine tropfbare Mischung übrig bleibt, die nun unter Rühren in 750 ccm Xylol eingetroffen und bis zum Sieden des Xylols erhitzt wird. Dabei destilliert ein Xylol/Wasser-Gemisch ab. Das abdestillierende Xylol wird laufend durch Zutropfen einer frischen Menge ersetzt, so daß das Volumen konstant bleibt. Wenn kein Wasser mehr übergeht und der Sdp. des Xylols erreicht ist, wird dieses i. Vak. möglichst weitgehend abdestilliert.

Beim Sulton C_8 wurde der Eindampfrückstand mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Hydrogencarbonatlösung entsäuert, getrocknet und der Äther entfernt. Nach 2maliger

Destillation erhielten wir aus 93 g = 0.4 Mol Natrium-3-hydroxy-octan-sulfonat-(1) 48 g 1.3-Octansulton vom Sdp._{0,1} 110–115° als farbloses, dickflüssiges Öl, nach dem IR-Spektrum mit etwas 1.4-Sulton verunreinigt.

Bei den homologen Sultonen mit 10 und mehr C-Atomen wird der Rückstand nach Entfernen des Xylols in Normalbenzin (60–80°) aufgenommen und die Lösung kaltgestellt. Die ausgefallenen Kristalle werden scharf abgesaugt und, nach Verdunsten des anhaftenden Lösungsmittels, gut mit Wasser gewaschen (zur Entfernung etwa anhaftender Sulfonsäurereste). Aus der Mutterlauge können durch erneutes Abkühlen und evtl. Einengen zusätzliche Sulton-Mengen kristallisiert erhalten werden. Durch Umkristallisation aus Benzin erhält man die Sultone in glänzenden Kristallplättchen. Angaben über Ausbeute, physikalische Eigenschaften, Analyse und die zur vollständigen Hydrolyse durch Kochen mit Wasser erforderliche Zeit enthält Tab. 4.

Das 1.3-Tetradecansulton fiel in zwei Kristallfraktionen an, die bei +4° und aus der Mutterlauge bei –20° erhalten wurden. Letzteres Kristallisat war in Benzin viel leichter löslich und bildete nach 5 Umkristallisationen sehr feine, blaßgelbe Kriställchen vom Schmp. 38–39°, die nach der Elementaranalyse ebenfalls ein Tetradecansulton sein müssen, vermutlich ein Gemisch von γ - und δ -Sulton; auch das IR-Spektrum deutete darauf hin. Durch weiteres 5maliges Umkristallisieren stieg der Schmp. an, ohne den des reinen γ -Sultons zu erreichen.

Tab. 4. 1.3-Alkansultone

Summenformel (Mol.-Gew.)	Ausb. %	Eigenschaften	Analyse			EZ	Hydrolyse- dauer
			C	H	S		
C ₆ H ₁₂ O ₃ S (164.3)	69	Sdp. _{0,1} 98–102° <i>n</i> _D ²⁰ 1.4595	Ber. 43.88	7.37	19.52	342	30 Min.
			Gef. 43.54	7.24	19.98	342	
C ₈ H ₁₆ O ₃ S (192.3)	62	Sdp. _{0,1} 110–115° <i>n</i> _D ²⁰ 1.4600	Ber. 49.97	8.39	16.67	292	30 Min.
			Gef. 50.26	8.59	16.31	291	
C ₁₀ H ₂₀ O ₃ S (220.3)	45	Schmp. 35–36°	Ber. 54.51	9.15	14.55	255	1 Stde.
			Gef. 54.31	9.02	14.38	255	
C ₁₁ H ₂₂ O ₃ S (234.3)	59	Schmp. 45–46°	Ber. 56.37	9.46	13.68	239	1.5 Stdn.
			Gef. 56.58	9.41	13.63	240	
C ₁₂ H ₂₄ O ₃ S (248.4)	54	Schmp. 51–52°	Ber. 58.03	9.74	12.91	226	2 Stdn.
			Gef. 58.17	9.53	12.87	226	
C ₁₄ H ₂₈ O ₃ S (276.4)	18	Schmp. 62.5–63.5°	Ber. 60.38	10.21	11.60	203	4 Stdn.
			Gef. 60.57	10.38	11.56	203	

1.3-Undecansulton aus Undecen-(2)-sulfonsäure-(1): 25.6 g (0.10 Mol) Natrium-undecen-(2)-sulfonat-(1)¹⁴ passierten, in 500 ccm Wasser gelöst, langsam eine 60-cm-Ionenaustauscher-Kolonnen (Wofatit KPS 200). Nach vorsichtigem Verdampfen des Wassers i. Vak. und Lösen der schmierigen Sulfonsäure in etwas Methanol wurde diese Lösung in siedendes Xylol getropft (wobei das Methanol wieder abdestillierte) und noch 20 Min. im kochenden Xylol gerührt. Nach Verdünnen mit Äther, Auswaschen mit Hydrogencarbonat und Wasser, Abdestillieren der Lösungsmittel und Aufnehmen mit 40 ccm Benzin kristallisierten nach einigen Tagen bei –20° 0.5 g (2%) braune Kristalle aus, die 3 mal aus Benzin umkristallisiert wurden; farblose Nadeln, Schmp. 45–46°, vollkommen identisch mit dem aus 3-Hydroxy-undecansulfonsäure-(1) erhaltenen Sulton (Misch-Schmp., IR-Spektrum).

Alle Sultone sind gesättigte Substanzen, die weder Brom aufnehmen noch in acetonischer Lösung Permanganat verbrauchen.

¹⁴ C. KAISER und F. PÜSCHEL, Chem. Ber. 97, 2926 [1964], nachstehend.

6. *Bestimmung der Esterzahl (EZ) der Sultone:* 0.2–0.4 g Substanz werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 30–50 ccm dest. Wasser unter Rückfluß so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Die hierfür erforderliche Zeit steigt mit dem Mol.-Gewicht der Sultone an (Tab. 4). Das Erhitzen wird für eine weitere Stde. fortgesetzt und die Lösung dann mit 0.1 *n* NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Der Farbumschlag erfolgt sehr scharf. Berechnung in mg KOH für 1 g Substanz.

Die *IR-Spektren* wurden mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 (VEB Carl Zeiss, Jena) aufgenommen. 7–10-proz. Lösung in CCl₄.
