

x-Arylsulfonsäure- $[\beta, \beta, \beta\text{-trichlor-}\alpha\text{-(x-aryl)}]\text{-äthylester}$.

I. Mitteilung.

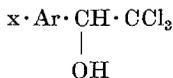
Von

R. Riemschneider¹.

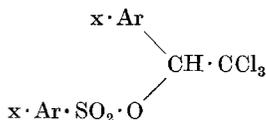
Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 24. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

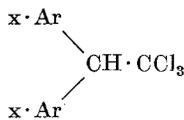
Die als Zwischenprodukte der *Baeyer-Kondensation*² angesehenen $\beta, \beta, \beta\text{-Trichlor-}\alpha\text{-[x-aryl]-äthanol}$ ³ (I) reagieren in Gegenwart von anorganischen und organischen Basen mit Arylsulfochloriden unter Bildung von *x-Arylsulfonsäure- $[\beta, \beta, \beta\text{-trichlor-}\alpha\text{-(x-aryl)}]\text{-äthylestern}$* (II). Da die II-Verbindungen konstitutionell den $\beta, \beta, \beta\text{-Trichlor-}\alpha, \alpha\text{-bis-[x-aryl]-äthanan}$ (DDT-Körpern) (III) nahestehen, haben wir eine größere Anzahl von II-Verbindungen synthetisiert und ihre toxikologischen Eigenschaften gegenüber Insekten, Warm- und Kaltblütern untersucht. Einige der synthetisierten II-Körper sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Aufgenommen wurde auch das unter den Bedingungen der *Baeyer-Kondensation* aus Mesitylen und Chloral erhaltene Kondensationsprodukt $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{S}$ (IV), das wir nach vorläufigen Untersuchungen ebenfalls als II-Körper ansprechen (Tabelle 1, laufende Nr. 7).



I



II



III

x = Substituent(en), z. B. H, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, OH und bzw. oder NO_2 .

¹ Anschrift des Verfassers: Berlin-Nikolassee, Hohenzollernplatz 1.

² Worunter man im allgemeinen die Umsetzung von Aromaten mit Chloral bzw. Dichloracetal in Gegenwart von Schwefelsäure versteht. Vgl. *H. L. Haller* und Mitarbeiter, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1591 (1945). — *A. Baeyer*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **5**, 1094 (1872).

³ Über die zur Herstellung von I verwendeten Verfahren vgl. *Mh. Chem.* **82**, 600 (1951). ⁴ Sämtliche Temperaturangaben in Celsius-Graden.

Tabelle 1. α -Arylsulfonsäure- $[\beta,\beta,\beta$ -trichlor- α -(x -aryl)]-äthylester (II).

Lfd. Nr.	II-Derivat aus	Ausbeute %	Schmp. °C	Elementaranalysen				KOH-Verbrauch in Mol auf 1 Mol II-Körper in 0,1-n. äthylalk. Lsg. ⁵	
				% C		% H			% Cl
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
1	β,β,β -Trichlor- α -phenyl-äthanol (VI) und Benzolsulfchlorid ⁷	64 ⁵	116—117	46,0	46,8	3,01	3,45	—	4,3
2	VI und 4-Methyl-benzolsulfchlorid ⁸	36 ⁵	131—132	47,4	47,6	3,43	3,57	28,2	4,0—4,2
3	VI und 4-Äthyl-benzolsulfchlorid ⁹	61 ⁵	126—127	48,8	48,6	3,81	3,77	—	4,1—4,2
4	VI und 2,4,6-Trimethyl-benzolsulfchlorid ¹⁰	40 ⁵	107—108	50,1	50,3	4,17	4,39	26,1	2,8
5	VI und β -Naphthylsulfchlorid ¹¹	38 ⁵	169—171	52,0	52,5	3,13	3,31	—	nicht untersucht
6	β,β,β -Trichlor- α -[3,4-dichlor-phenyl]-äthanol ¹² und Benzolsulfchlorid	37 ⁵	106—107	38,7	38,9	2,07	2,17	40,8	4,3
7	Mesitylen und Chloralhydrat	10 ¹³	140	53,4	53,0	5,20	5,50	23,7	0 ¹⁴

⁵ Rohprodukt, erhalten nach dem Pyridinverfahren (Vers. 1b), das im allgemeinen etwas größere Ausbeuten als das Kalilaugeverfahren (Vers. 1a) liefert.

⁶ Versuchsdauer 16 Stdn.; Temperatur 20°.

⁷ Sdp.₁₂: 120 bis 125°.

⁸ Handelspräparat.

⁹ Schmp. 12°.

¹⁰ Schmp. 56 bis 57°.

¹¹ Schmp. 76 bis 77°.

¹² Herstellungsvorschriften: Mh. Chem. 82, 600 (1951).

¹³ Nach Vers. 2. — Bei der Umsetzung von Mesitylen und Chloralhydrat in Gegenwart von Chlorsulfonsäure (Versuchsbedingungen: l. c. Fußnote 15, S. 665) wurde nicht IV, sondern nur Mesitylensulfonsäure erhalten.

¹⁴ Erst bei 4stündigem Kochen mit 2 $\frac{1}{2}$ %iger äthylalkohol. Kalilauge am Rückfluß wird IV angegriffen. — Interessant ist das Verhalten von IV beim Kochen mit Zn in Alkohol.

Die in Tabelle 1 aufgeführten II-Derivate der laufenden Nr. 1, 2, 3 und 6 verbrauchen bei 16stündiger Einwirkung von 0,1 n. Äthylalkohol. Kalilauge bei 20^o auf 1 Mol ~ 4 Mol KOH, während IV (Tabelle 1, laufende Nr. 7) sich als völlig stabil erweist und der unter laufender Nr. 4 genannte Mesitylsulfonsäure- $[\beta,\beta,\beta\text{-trichlor-}\alpha\text{-phenyl}]$ -äthylester (V) unter den gleichen Versuchsbedingungen etwas weniger als 3 Mol KOH verbraucht. IV wird erst bei 4stündigem Kochen mit 2 $\frac{1}{2}$ %iger Äthylalkohol. Kalilauge am Rückfluß aufgespalten (1,7%ige Lauge greift IV unter diesen Bedingungen noch nicht an). Wenn wir die in Tabelle 1 genannten Verbindungen der lfd. Nr. 1 bis 5 länger als 16 Stdn. mit 0,1 n. Äthylalkohol. Kalilauge bei 20^o stehen lassen, werden nur wenig mehr als 4 Mol KOH umgesetzt. Die hier beobachtete größere Alkalistabilität von V und vor allem IV gegenüber den anderen II-Körpern dürfte mit der Anwesenheit und der Zahl der o-ständigen Substituenten zusammenhängen. Eine gewisse Parallele finden wir bei den III-Verbindungen: o,o'-DDT ist 2300mal alkalibeständiger als p,p'-DDT¹⁵.

Die in der Tabelle 1 genannten II-Verbindungen zeigten im Petrischalen-Filmtest¹⁶ gegenüber *Drosophila melanogaster* M. bei Anwendung von 0,2 mg-Schale in 300 Min. keine kontakt-insektizide Wirksamkeit.

Über Synthese und Eigenschaften der 61 bisher von uns synthetisierten II-Körper sowie über die zur Zeit noch nicht ganz gesicherte Konstitution von IV wird ausführlich in Mitteilung II und III berichtet werden.

Experimenteller Teil¹⁷.

Versuch 1. Umsetzung von β,β,β -Trichlor- α -phenyl-äthanol (VI) mit aromatischen Sulfochloriden.

a) *Kalilaugeverfahren.* 1,0 g VI (Sdp.₁₅: 145^o), 1,0 g Benzolsulfochlorid (Sdp.₁₂: 120 bis 125^o) und 10 ccm 30%iger Kalilauge wurden unter Schütteln zusammengegeben und 60 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde in 60 ccm Wasser gegossen, filtriert, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen und aus Äthylalkohol umkristallisiert. Ausbeute bis zu 50% d. Th.

b) *Pyridinverfahren.* 1,0 g VI und 1,0 g p-Toluolsulfochlorid wurden in 5 ccm trockenem Pyridin 5 Min. erhitzt und nach einigem Stehen in 60 ccm Wasser gegossen, abfiltriert und nach Wasserwäsche umkristallisiert. Ausbeute bis zu 70% d. Th.

¹⁵ R. Riemschneider, Gazz. chim. Ital. 78, 821 (1948) und 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, S. 682.

¹⁶ Beschreibung der Methodik: R. Riemschneider, Anz. Schädlingskunde 23, 148 (1950); vgl. auch Pharmaz. 3, 508 (1948).

¹⁷ Verfasser dankt Herrn cand. chem. F. Wilhelmi und Herrn R. Martin für ihre Mitarbeit bei den chemischen, Frl. E. Schölzel für die Durchführung der toxikologischen Untersuchungen.

*Versuch 2. Umsetzung von Mesitylen mit Chloral in Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Eisessig*¹⁸.

Zu 48 g Mesitylen und 34 g Chloralhydrat wurde bei 20° im Verlauf von 60 Min. ein Gemisch von 240 ccm 94%iger Schwefelsäure (1,832) und 40 ccm Eisessig¹⁹ unter Rühren zugetropft und nach weiteren 100 Min. das über dem Kondensationsprodukt stehende Schwefelsäure-Eisessig-Gemisch abgossen²⁰. Reaktionstemp. 15 bis 20°. Nach gründlicher Wasser-, Bikarbonat- und Wasserwäsche wurde IV aus wenig heißem 96%igem Äthylalkohol 4mal umkristallisiert. Ausbeute an IV vom Schmp. 140° zirka 10%. — Aus dem Schwefelsäure-Eisessig-Gemisch konnte Mesitylensulfonsäure vom Schmp. 77° abgetrennt werden. IV ist leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Äthylalkohol.

$C_{20}H_{22}O_3Cl_3S$. Ber. S 7,10 (vgl. auch Tabelle I, lfd. Nr. 7).
Gef. S 7,14.

Versuch 3. Herstellung von β, β, β -Trichlor- α -phenyl-äthanol (VI).

Zu 12,8 g Magnesiumspäne und einigen Körnchen Jod wurden 50 ccm einer Mischung von 80 g Brombenzol und 200 ccm trockenem Äther getropft und die Reaktion in Gang gebracht. Der Rest der Lösung wurde innerhalb 100 Min. hinzugegeben und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Unter guter Kühlung wurden dann 100 g Chloral in 100 ccm Äther hinzugegeben, nach erneutem Kochen am Rückfluß das abgekühlte Reaktionsprodukt mit 150 g Eis [und 40 ccm konz. Salzsäure (1,19)²¹] zersetzt und nach Waschen mit Wasser, Bikarbonatlösung, Wasser und Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. destilliert. Ausbeute: 68 g VI vom Sdp.₁₅: 145° (61% d. Th.).

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

¹⁸ Die von *M. Reich* in ihrer Dissertation über die Herstellung eines Mesitylen-Chloralhydrat-Kondensationsproduktes vom Schmp. 104° gemachten Angaben ließen sich *nicht* bestätigen.

¹⁹ Erhöhung der Menge an Eisessig erschwert die Aufarbeitung. Bei Anwendung von 240 ccm Schwefelsäure (1,832) und 120 ccm Eisessig entsteht IV nicht mehr.

²⁰ Abstellen des Rührers nach 150 Min.

²¹ Die Zugabe der Salzsäure erfolgt, um Magnesiumhydroxyd aufzulösen.