

Darstellung von 1-Hydroxypropan-sulfonsäure-3

Von Priv.-Doz. Dr. G. MANECKE
und Dipl.-Chem. CH. REICH

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem

Zur Herstellung der 1-Hydroxypropan-sulfonsäure-3 werden β -Sulfopropionsäure-Derivate mit $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ in ätherischer Lösung reduziert. Reduziert wurden folgende, nach Kharasch¹⁾ hergestellte Derivate: 1. β -Sulfopropionsäure-anhydrid, 2. β -Sulfopropionsäure-äthylester, 3. β -Sulfopropionsäure-chlorid. Umsetzungsbeispiel: Zu einer Aufschlämmung von 20 g $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ in getrocknetem Äther wird eine Lösung von 64 g β -Sulfopropionsäure-anhydrid zugetropft, anschließend mit Eiswasser versetzt und der Niederschlag mit 10proz. HCl aufgelöst. Nach Abtrennung des Äthers und Entfernung der HCl durch Eindampfen werden die Salze der 1-Hydroxypropan-sulfonsäure-3 mit Hilfe von Kationenaustauschern in die freie Säure übergeführt; Ausbeute 66%.

Eingegangen am 17. Juli 1958 [Z 643]

¹⁾ M. S. Kharasch u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 62, 925 [1940].

Synthese eines 2-Chlor-1.3-propansultons und eines ungesättigten Sultons

Von Priv.-Doz. Dr. G. MANECKE,
Dipl.-Chem. J. DANHÄUSER
und Dipl.-Chem. CH. REICH

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem

Die aus Epichlorhydrin und Natriumbisulfid hergestellte 3-Chlor-2-hydroxypropan-sulfonsäure¹⁾ sollte bei der Vakuumdestillation unter Salzsäureabsaltung ein 2-Hydroxypropansulton ergeben. Es zeigt sich aber, daß nicht ein Hydroxysulton, sondern in etwa 1proz. Ausbeute ein Chlor-propansulton (II) (Fp 42 °C) entsteht.

Wird die Halogen-Gruppe der 3-Chlor-2-hydroxypropan-sulfonsäure-1 mit verd. Natronlauge verseift, so entsteht bei der Vakuumdestillation der 2.3-Dihydroxypropan-sulfonsäure in Spuren ein ungesättigtes Propansulton (I); Fp 78 °C.



Die Konstitution von II konnte durch die Synthese bewiesen werden. Allylsulfonsäure²⁾ wird in der Kälte zur 2.3-Dichlorpropansulfonsäure chloriert; Ausbeute ca. 60%. Bei der Vakuumdestillation der rohen Säure wird in ca. 30proz. Ausbeute der Allylsulfonsäure das 2-Chlor-1.3-propansulton gebildet, das mit dem oben beschriebenen Chlorsulton identisch ist; Fp 42 °C. Mit Wasser wird das Sulton zur 3-Hydroxy-2-chlorpropan-sulfonsäure verseift. Mit Natronlauge entsteht die 2.3-Dihydroxypropan-sulfonsäure.

Eingegangen am 17. Juli 1958 [Z 644]

¹⁾ L. Darmstädter, Liebigs Ann. Chem. 148, 126 [1868]. — ²⁾ H. A. Bruson, AP. 2601256, Chem. Abstr. 46, 10688 [1952].

Halogenid-Katalyse bei Autoxydationsreaktionen

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. ADOLF WAGNER,
Dipl.-Chem. K.-G. KOTTENHAHN, Dipl.-Chem.
A. KOTTENHAHN und cand. chem. R. BLASCHKE

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische
Technologie der T.H. Stuttgart

Bei der Untersuchung der polymerisationsauslösenden Eigenschaften der Sulfinsäuren sowie der α -Oxy- bzw. α -Aminosulfone hatten wir festgestellt, daß Chlorid- und Bromid-Ionen die Polymerisation wesentlich beschleunigen¹⁾. Auch die oxydative Anlagerung von Mercaptanen an Olefine zu β -Hydroxysulfoxiden wird durch diese Ionen katalysiert²⁾. Wir fanden nun auch bei der Autoxydation von Sulfinsäure, Tetralin und Cyclohexen eine starke Beschleunigung durch Chlorid- und Bromid-Ionen, die wir in Form der Hydrohalogenide des Dibutylamins verwendeten. (Autoxydation des Tetralins s. Abb. 1). Andere Salze des Dibutylamins, wie Perchlorat oder Sulfat, hatten keinen Einfluß. Dibutylamin-hydrojodid hemmt die Sauerstoff-Aufnahme vollständig. Die

Autoxydation des Tetralins in Gegenwart von Dibutylamin-hydrochlorid verbraucht Chlorid-Ionen. Nach einer Autoxydationszeit von 3 h (Abb. 1, Kurve 3) lag nur noch die Hälfte des eingesetzten Chlorids ionogen vor.

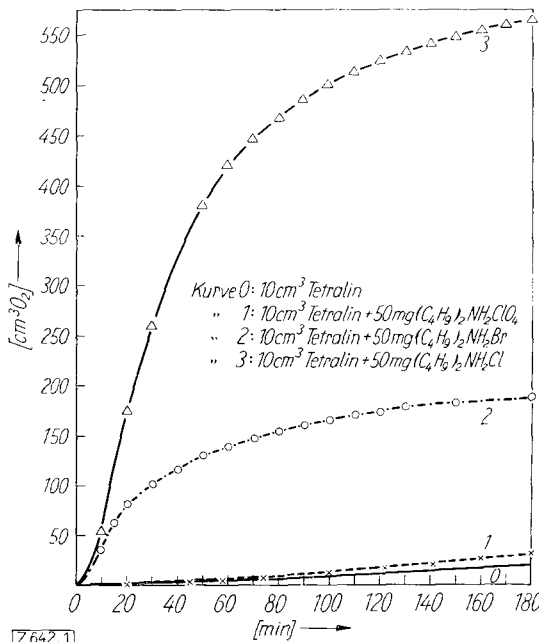


Abb. 1. Autoxydation des Tetralins bei 80 °C. Sauerstoff-Aufnahme auf Normalbedingungen reduziert

Eingegangen am 15. Juli 1958 [Z 642]

¹⁾ H. Brederbeck, E. Bäder, G. Brod, G. Höschel u. G. Pfeiderer, Chem. Ber. 89, 731 [1956]; H. Brederbeck, E. Bäder, W. Nübling u. A. Wohnhas, Makromolekulare Chem. 18/19, 431 [1956]. — ²⁾ H. Brederbeck, A. Wagner u. A. Kottenhahn, diese Ztschr. 70, 73 [1958].

Zur Papierchromatographie polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von Dr. M. ZANDER und URSULA SCHIMPF
Zentrallaboratorium der Rütgerswerke A.-G.,
Castrop-Rauzel

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich an hydrophobierten Papieren chromatographieren¹⁾. Besonders gute Trenneffekte werden an acetyliertem Papier erhalten.

Die Flecken lassen sich bei einigen Kohlenwasserstoffen besonders einfach durch deren intensive Fluoreszenz sichtbar machen. Polycyclische Aromaten mit zu schwacher Fluoreszenz lassen sich aber auf diese Weise gar nicht oder nicht empfindlich genug nachweisen. Zahlreiche aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen aber bei tiefen Temperaturen eine sehr intensive Phosphoreszenz (Triplett-Singulett-Übergang). Sie ist gut geeignet, um die Substanzflecken auf dem in flüssigem Stickstoff gekühlten Papier sichtbar zu machen und zu lokalisieren. Die Flecke heben sich scharf ab. Der empfindliche Nachweis ergänzt die Fluoreszenzbeobachtung ausgezeichnet, da meist gerade die schwach fluoreszierenden polycyclischen Aromaten eine intensive Phosphoreszenz aufweisen, während die schwach phosphoreszierenden Kohlenwasserstoffe intensiv fluoreszieren. Wir konnten so in manchen Fällen auch schlecht getrennte Substanzen, deren Flecke ineinander übergingen, durch Beobachtung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz lokalisieren.

Man kann darüber hinaus die Phosphoreszenzspektren der am Papier adsorbierten Aromaten mit einem lichtstarken Spektrophographen und einem Phosphoroskop in einfacher Weise aufnehmen. Der Vergleich mit den bekannten in fester Lösung gemessenen Phosphoreszenzspektren²⁾ gestattet auch eine Identifizierung der Substanzen. Die Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektren der am Papier adsorbierten Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich von den in Lösung gemessenen interessanterweise nur durch eine geringfügige Rotverschiebung von ca. 20–40 Å.

Eingegangen am 18. Juli 1958 [Z 654]

¹⁾ S. z. B. Th. Wieland u. W. Kracht, diese Ztschr. 69, 172 [1957]. — ²⁾ E. Clar u. M. Zander, Chem. Ber. 89, 749 [1956].