

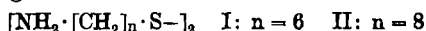
372. Klaus Otto und Wilhelm Dirscherl: Oligomere der 6-Amino-hexan- und 8-Amino-octan-sulfonsäure-(1)

[Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 7. August 1956)

Bei der Oxydation von Bis-[ω -amino-hexyl]-disulfid und Bis-[ω -amino-octyl]-disulfid mit Brom entstehen neben den entsprechenden Aminosulfonsäuren bromhaltige Oligo-aminosulfonsäuren, die sich in die halogenfreien Oligomeren überführen lassen. Die Hydrolyse dieser Verbindungen liefert die monomeren Aminosulfonsäuren. Die Molekülgröße der Oligomeren wird diskutiert.

In vorhergehenden Veröffentlichungen^{1,2)} haben wir über die Einwirkung von Brom auf Bis-[δ -amino-butyl]-disulfid berichtet. Das zunächst entstehende δ -Amino-butylsulfobromid geht bei der Neutralisation teils in δ -Amino-butansulfonsäure, teils durch intramolekulare Kondensation in das gut kristallisierte 1,4-Butansultam über. Bei analoger Behandlung von Bis-[ω -amino-hexyl]-disulfid (I) und Bis-[ω -amino-octyl]-disulfid (II) erhält man amorphe, teilweise sehr feinkörnige und schwer abtrennbare Fällungen (Ia, IIa); aus der Mutterlauge lassen sich nach Eindampfen die entsprechenden Aminosulfonsäuren gewinnen.



Die folgenden Einzelheiten gelten im großen und ganzen für beide Stoffe. Die erhaltenen Substanzen waren in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, dagegen gut löslich in Ameisensäure und etwas schlechter in Eisessig, Phenol und Formamid. Für die Reinigung war Essigsäure am besten geeignet, wenngleich beim Auflösen in der Wärme vielfach ein Teil der Substanz ölig wurde und dann nicht in Lösung ging. Auch nach mehrfachem Umkristallisieren schmolzen die mikrokristallinen Stoffe nach längerem Sintern unscharf und unter Zersetzung.

Bei den vorliegenden Reaktionsprodukten (Ia und IIa) handelt es sich, entgegen unserer anfänglichen Vermutung, nicht um Sultame. Die Produkte enthalten Halogen in wesentlicher Menge: Ia etwa 9%, IIa etwa 8% *). Nimmt man an, daß es sich um einheitliche Verbindungen handelt, so errechnen sich daraus Molekulargewichte von mindestens etwa 900 (Ia) bzw. 1000 (IIa). Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol ergaben Mittelwerte von 674 (Ia) bzw. 532 (IIa). Daß die errechneten Werte wesentlich höher als die gefundenen liegen, mag auf teilweiser Abspaltung von Brom bei der Darstellung beruhen. Jedenfalls handelt es sich um Kondensationsprodukte der entsprechenden Aminosulfonsäuren, die aus 3–4 (Ia) bzw. 2–3 (IIa) Einheiten aufgebaut sind, wenn man die gefundenen Molekulargewichte zugrunde legt.

¹⁾ W. Dirscherl, F. W. Weingarten u. K. Otto, Liebigs Ann. Chem. 588, 200 [1954].

²⁾ W. Dirscherl u. K. Otto, Chem. Ber. 89, 393 [1956].

*) Geht man von den Dihydrochloriden der Disulfide aus, so enthalten die Reaktionsprodukte neben Brom kleine Mengen Chlor. Aus diesem Grunde wurden die Dihydrobromide verwendet.

In Analogie zum Verhalten des Bis-[δ -amino-butyl]-disulfids wird man auch beim Hexyl- und Octyl-Homologen als primäre Reaktionsprodukte der Bromoxydation die entsprechenden Sulfobromide annehmen müssen, die dann bei der Neutralisation teils in die entsprechenden Aminosulfonsäuren (Taurinhomologe), teils durch intermolekulare HBr-Abspaltung in die beschriebenen „Oligomeren“ übergehen, wobei endständig eine Sulfobromidgruppe wenigstens teilweise erhalten bleibt.



Durch kurze Behandlung der bromhaltigen Kondensationsprodukte mit $2n$ KOH bei 30° ließ sich das gesamte Halogen abspalten. Die halogenfreien Oligomeren (Ib, IIb) unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von den halogenhaltigen; sie schmelzen etwa 20° höher, zeigen etwa die gleiche Löslichkeit und ergeben bei der Molekulargewichtsbestimmung Mittelwerte von 581 (Ib) bzw. 498 (IIb), die wiederum für 3–4 bzw. 2–3 Einheiten sprechen.



Sowohl die bromhaltigen (Ia, IIa) als auch die bromfreien (Ib, IIb) Oligomeren lassen sich mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr bei 130° spalten. (Mit siedender konz. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure konnte nur geringfügige Spaltung erreicht werden.) Als Spaltprodukte wurden in mittlerer Ausbeute ω -Amino-hexansulfonsäure*) und ω -Amino-octansulfonsäure isoliert. Die letztgenannte Säure scheint bisher nicht beschrieben zu sein.

Wie bereits erwähnt, liegen die aus dem Halogengehalt der bromhaltigen Oligomeren (Ia, IIa) errechneten Molekulargewichte wesentlich höher als die experimentell ermittelten. Auch die übrigen Werte der Elementaranalyse, sowohl der halogenhaltigen als auch der halogenfreien Produkte, sprechen im allgemeinen für höhere als die gefundenen Molekulargewichte. Da sich aber die in Betracht kommenden Oligomerhomologen in ihrem Gehalt an C, O und S nur wenig, an H und N sehr wenig voneinander unterscheiden, sind die gefundenen Analysenzahlen nur von bedingtem Wert. (Einzelheiten s. Tafel, Versuchsteil.)

Auf die Schwierigkeit von Molekulargewichtsbestimmungen bei Nylon- bzw. Caprolactam-Oligomeren haben kürzlich I. Rothe und M. Rothe³⁾ sowie H. Zahn und Mitarbb.⁴⁾ hingewiesen. Die erstgenannten Autoren fanden eine Konzentrationsabhängigkeit der nach Beckmann bestimmten Molekulargewichte; bei höherer Konzentration waren die Werte niedriger. Wir haben bei unseren Bestimmungen in ausreichend verdünnten Lösungen (etwa 2%) gearbeitet, so daß, falls eine Konzentrationsabhängigkeit im erwähnten Sinne bestehen sollte, unsere Werte Maximalwerte sein dürften.

*) B. Helferich und G. Otten (J. prakt. Chem. [4] 1, 2 [1954]) haben für diese auf anderem Weg gewonnene Säure versehentlich einen etwa 40° zu tiefen Schmelzpunkt angegeben. Wir haben uns an einem von Hrn. Professor Helferich freundlicherweise zur Verfügung gestellten Originalpräparat davon überzeugt, daß es praktisch den gleichen Schmelzpunkt wie unser Präparat zeigt.

³⁾ Chem. Ber. 88, 284 [1955].

⁴⁾ Angew. Chem. 68, 229 [1956].

Die Eigenschaften der Oligomeren (unscharfe Schmelzpunkte, Schwankung der Analysenwerte verschiedener Chargen) weisen darauf hin, daß es sich um Gemische nahe beieinander liegender Homologer handelt. Wir haben daher einige Versuche zur Trennung unternommen. Die fraktionierte Kristallisation führte zu keinem Erfolg. Für die papierchromatographische Trennung scheinen die Systeme Phenol/Wasser und Phenol/Butandiol-(1.4) geeignet zu sein.

Schließlich konnten wir an einer Kieselsäure-Säule*) mit Ameisensäure/Eisessig (1:1) eine Fraktion eluieren, die im Gegensatz zur eingesetzten Oligo-aminohexansulfonsäure (Ib) zwar einen relativ scharfen Schmelzpunkt, aber im wesentlichen die gleiche analytische Zusammensetzung zeigte. Durch Umsetzung mit Dinitrofluorbenzol erhielten wir die Dinitrophenyl-Derivate der Oligo-aminohexan- und -octansulfonsäure, deren Zusammensetzung für das Vorliegen eines Gemisches von Tri- und Tetrameren im ersten Fall, eines Trimeren im zweiten Fall spricht.

Die Fortführung der Arbeit muß aus äußeren Gründen verschoben werden.

Beschreibung der Versuche

1. Brom-haltiges Oligomeres der ω -Amino-hexansulfonsäure (Ia): 4 g Bis- $[\omega$ -amino-hexyl]-disulfid-dihydrobromid⁵⁾ werden in 20 cm Wasser gelöst und unter Turbinieren und Eiskühlung tropfenweise mit Brom versetzt, bis eine orangefarbene Trübung bestehen bleibt. Etwaige gleich zu Anfang auftretende zähe Ausfällungen gehen bei energischem Rühren wieder in Lösung. Anschließend wird mit 2*n* Lauge unter Rühren neutralisiert. (Der Neutralpunkt ist am Verschwinden der gelben Farbe erkennbar.) Es fällt ein feiner Niederschlag aus, der abgesaugt, reichlich mit Wasser nachgewaschen und anschließend mit Alkohol trocken gewaschen wird. Weißes bis leicht bräunliches Pulver. Ausb. 1.28 g. Nach Umkristallisieren aus Eisessig Schmp. bei 165 bis 175°.

Mol.-Gew. (kryoskopisch in Phenol): Mittelwert 674 (668, 666, 691, 678, 669)

2. Oligo- ω -amino-hexansulfonsäure (Ib): Das oben erhaltene Produkt wird mit überschüssiger 2*n* KOH kurze Zeit zum Sieden erhitzt und noch warm mit 2*n* H₂SO₄ neutralisiert. Nach Abkühlen wird abgesaugt, reichlich mit Wasser, dann mit Alkohol zur Trockne gewaschen. Man erhält etwa $\frac{3}{4}$ der eingesetzten Menge als Oligo-aminosulfonsäure. Auch nach Umkristallisieren aus Eisessig Schmp. 195–200°.

Mol.-Gew. (kryoskopisch in Phenol): Mittelwert 581 (556, 568, 619)

3. Dinitrophenyl-Derivat der Oligo- ω -amino-hexansulfonsäure: 200 mg der Verbindung Ib werden mit 200 mg NaHCO₃ in 15 cm Wasser kurz aufgekocht. Dadurch wird eine feinere Verteilung der fast unlöslichen Substanz erreicht. Nach Abkühlen setzt man 150 mg Dinitrofluorbenzol in 10 cm Äthanol zu. Nach 5stdg. Rühren bei Zimmertemperatur kann die DNP-Verbindung abfiltriert werden. Sie wird gründlich mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung überschüssigen Dinitrofluorbenzols sowie etwa gebildeten Dinitrophenols und Dinitrophenetols mit Alkohol ausgekocht. Nach Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 120 mg eines gelben Pulvers, das bei 137–141° schmilzt.

C₆H₃O₄N₂·[HN·[CH₂]₆·SO₂]₃OH (673.8) Ber. N 10.39 S 14.28 Gef. N 10.54 S 14.95

4. Hydrolyse der Oligo-aminohexansulfonsäure (Ib): 200 mg der Verbindung Ib werden mit 5 cm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 3 Stdn. bei 130° erhitzt. Nach dem Eindampfen wird der Trockenrückstand mit Wasser aufgenommen, mit Kohle

*) SiO₂·xH₂O der Firma Mallinckrodt/USA.

⁵⁾ W. Dirscherl u. F. W. Weingarten, Liebigs Ann. Chem. 574, 131 [1951].

kurz erwärmt und aus dem eingeeengten Filtrat mit Alkohol die monomere Aminohexan-sulfonsäure ausgefällt: Nach Umfällen aus Wasser mit Äthanol Schmp. 290°, Ausb. 100 mg.

$C_6H_{15}O_3NS$ (181.3) Ber. N 7.73 S 17.69 Gef. N 7.75 S 17.79

5. Brom-haltiges Oligomeres der ω -Amino-octansulfonsäure (IIa): Darstellung analog 1. aus Bis-[ω -amino-octyl]-disulfid-dihydrobromid⁵⁾. Schmp. 165–172°.

Mol.-Gew. (kryoskopisch in Phenol): Mittelwert 532 (534, 545, 518)

6. Oligo- ω -amino-octansulfonsäure (IIb): Darstellung analog 2. aus IIa. Schmp. 180–190°.

Mol.-Gew. (kryoskopisch in Phenol): Mittelwert 498 (522, 514, 490, 472, 490)

7. Dinitrophenyl-Derivat der Oligo- ω -amino-octansulfonsäure: Darstellung analog 3. Schmp. 136–147°.

$C_6H_3O_4N_2 \cdot [HN \cdot [CH_2]_8 \cdot SO_2]_3OH$ (758.0) Ber. N 9.24 S 12.69 Gef. N 9.33 S 13.00

8. Hydrolyse der Oligo-amino-octansulfonsäure (IIb): Analog 4. Die gereinigte ω -Amino-octansulfonsäure schmilzt bei 317–320°. Der Misch-Schmp. mit einem nach 9. hergestellten Präparat zeigt keine Depression.

$C_8H_{19}O_3NS$ (209.3) Ber. N 6.69 S 15.33 Gef. N 6.26 S 15.20

9. ω -Amino-octansulfonsäure aus Bis-[ω -amino-octyl]-disulfid-dihydrobromid: 0.5 g Disulfid werden in 5 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 5 ccm konz. Salpetersäure i. Vak. auf dem siedenden Wasserbad zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird wie unter 4. behandelt. Schmp. 327–330° (Silikon-Bad). Ausb. 410 mg.

$C_8H_{19}O_3NS$ (209.3) Ber. C 45.90 H 9.16 O 22.95 N 6.69 S 15.33

Gef. C 45.89 H 9.10 O 23.26 N 6.81 S 15.35

Tafel 1. Zusammenstellung der für Oligo-aminosulfonsäuren gefundenen und berechneten Analysenwerte

	Ia		Ib		IIa		IIb	
	Ber. für 3–5 Einh.	Gef.	Ber. für 3–5 Einh.	Gef.	Ber. für 2–4 Einh.	Gef.	Ber. für 2–4 Einh.	Gef.
C	37.90–40.20	40.30	42.6–43.19	42.7	41.5–45.40	46.12	48.00–49.10	46.50
H	7.08–7.42	7.58	8.15–8.10	8.12	7.62–8.22	8.46	9.07–9.01	8.97
O	16.84–17.85	17.52	22.07–21.10	21.59	13.82–15.13	13.37	19.98–18.40	19.12
N	7.37–7.81	7.75	8.28–8.40	8.28	6.04–6.62	6.80	6.99–7.16	7.13
S	16.87–17.87	17.98	18.95–19.21	19.12	13.85–15.16	15.10	16.02–16.38	16.38
Br	14.00–8.92	9.21			17.24–9.46	8.20		