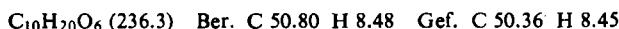


Der Rückgang der Drehung nach 24 Stdn. ist durch die Anomerisierung zu erklären. 30 ccm der Lösung wurden nach 24 Stdn. (höchster Drehwert) mit Wasser verdünnt, mit 2 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt, zur Verseifung des entstandenen Benzoesäure-methyl-esters 1 Stde. auf etwa 95° erhitzt, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und 4 mal mit je 20 ccm Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung wurde nach dem Trocknen mit Drierit i. Vak. zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup reduzierte Fehlingsche Lösung nicht. $[\alpha]_D^{20}: +154^\circ$ (in Methanol, $c = 0.9$). Danach ist Tetramethyl-methyl- α -D-glucosid entstanden.

2. Aus *1-Mesitoyl-2.3.4-trimethyl-6-acetyl- β -D-glucose*: Eine Lösung von 0.1803 g *1-Mesitoyl-2.3.4-trimethyl-6-acetyl- β -D-glucose* in 30 ccm absol. *Methanol* wurde nach Zusatz von 0.15 g Methansulfinsäure (wasserfrei) bei 50.0° aufbewahrt. Die Reaktion wurde polarimetrisch im 1-dm-Rohr verfolgt:

Zeit (Stdn.)	0	1	2	3	5	7.5	
α_D^{20}	+0.17°	+0.19°	+0.34°	+0.39°	+0.44°	+0.45°	(konstant über weitere 400 Stdn.)

Titration mit $n/10$ NaOH ergab die vollständige Abspaltung der Mesitoysäure. Nach Zugebung überschüss. Natriumcarbonatlösung wurde 4 mal mit je 20 ccm Chloroform extrahiert und die Chloroformlösung nach dem Trocknen mit Drierit i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende Sirup reduzierte Fehlingsche Lösung nicht und hatte die Zusammensetzung eines Trimethyl-methyl-D-glucosids:



Die Drehung $[\alpha]_D^{20}: +131.3^\circ$ (in Methanol, $c = 0.6$) liegt unter dem in der Literatur¹¹⁾ angegebenen Wert $[\alpha]_D: +160.3^\circ$. Neben dem α -Glucosid ist also auch β -Glucosid entstanden.

¹¹⁾ W. N. HAWORTH, J. chem. Soc. [London] 107, 13 [1915].

BURCKHARDT HELFERICH und VOLKER BÖLLERT¹⁾

Über 1.4-Sultone von Hydroxy-n-hexansulfonsäuren

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 7. September 1960)

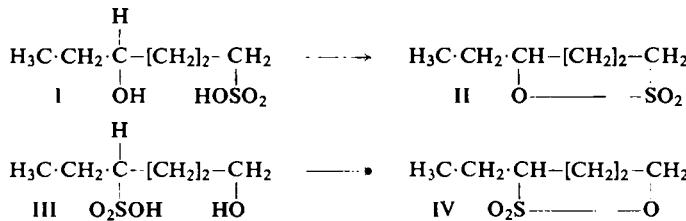
Die Darstellung zweier n-Hexan-1.4-sultone und einige ihrer Eigenschaften werden beschrieben.

Sultone, innere Ester von Hydroxysulfonsäuren, lassen sich aus den freien Säuren durch thermische Abspaltung von Wasser gewinnen, wenn die beiden funktionellen Gruppen in 1.4-Stellung zueinander stehen²⁾. Dementsprechend lassen sich sowohl die 4-Hydroxy-hexan-sulfonsäure-(1) (I) wie auch die isomere 1-Hydroxy-hexan-sulfonsäure-(4) (III) durch Erhitzen in die entsprechenden Sultone überführen.

¹⁾ Einzelheiten siehe auch Dissertat. V. BÖLLERT, Univ. Bonn.

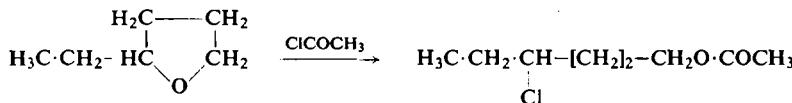
²⁾ H. J. HELBERGER, G. MANECKE und H. M. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 562, 30 [1949].

Bei Verwendung reiner Hydroxysulfonsäuren geht diese Reaktion mit sehr guten Ausbeuten (über 90% d. Th.) vor sich.



Zur Darstellung des Sultons II wurde 6-Chlor-hexanon-(3) mit Natriumsulfit in die entsprechende nicht isolierte Oxosulfonsäure umgewandelt, welche mit Raney-Nickel die gleichfalls nicht isolierte 4-Hydroxy-hexan-sulfosäure-(1) (I) ergab. Das Sulton II wurde aus der auf 140–150° erhitzten Reaktionsmasse durch Vak.-Fraktionierung gewonnen.

Zur Darstellung des Sultons IV wurde die bisher noch nicht bekannte Sulfosäure III durch Umsetzung von 4-Chlor-n-hexyl-acetat-(1) mit Na_2SO_3 hergestellt. 4-Chlor-n-hexyl-acetat-(1) wurde durch Aufspaltung von 2-Äthyl-tetrahydrofuran³⁾ mit Acetylchlorid gewonnen⁴⁾.



Das bei dieser Reaktion ebenfalls mögliche isomere 1-Chlor-4-acetat entsteht nicht oder nur in ganz untergeordneter Menge.

Der Versuch, ein höhergliedriges Sulton auf die gleiche Weise herzustellen, wurde mit der 6-Hydroxy-hexan-sulfosäure-(1) durchgeführt. Diese konnte durch Umsetzung von 6-Chlor-hexyl-acetat-(1)⁵⁾ mit Na_2SO_3 hergestellt werden. Beim Erhitzen spaltet auch diese Hydroxysulfosäure Wasser ab, aber es tritt dabei eine Umlagerung zu dem sechsgliedrigen Sulton ein. Man erhält in einer Ausbeute von fast 60% d. Th. wiederum das Sulton II der 4-Hydroxy-hexan-sulfosäure-(1) (I). Die Identität des auf diese Weise hergestellten Sultons mit dem aus der Säure I erhaltenen wurde, abgesehen von den gleichen Eigenschaften, vor allem dadurch bewiesen, daß nach Hydrolyse zur freien Hydroxysulfosäure diese in beiden Fällen ein nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identisches, schön kristallisiertes Benzylthiuroniumsalz liefert. Dagegen konnte aus der 6-Hydroxy-hexan-sulfosäure-(1), dem Zwischenprodukt der Sultonherstellung vor der Wasserabspaltung, überhaupt kein kristallines Benzylthiuroniumsalz gewonnen werden.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch $n\text{NaOH}$ in einem Gemisch von Wasser und Methanol (7 : 3) bei Raumtemperatur ist bei den Sultonen II und IV (Konzentration 0.5 molar) recht verschieden. Während das Sulton IV, mit primärem Hydroxyl in der zugehörigen Hydroxysulfosäure, nach 10 Std. zur Hälfte gespalten ist,

³⁾ A. FRANKE und A. KROUPA, Mh. Chem. 69, 167 [1936].

⁴⁾ J. B. CLOKE und F. J. PILGRAM, J. Amer. chem. Soc. 61, 2667 [1939].

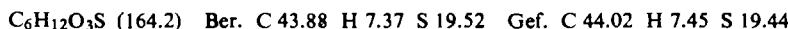
⁵⁾ G. M. BENNET und A. N. MOSES, J. chem. Soc. [London] 1931, 1699.

braucht dazu das Sulton II, mit sekundärem Hydroxyl in der zugehörigen Hydroxysulfonsäure, 97 Stunden. Die alkalische Aufspaltung des zum Vergleich untersuchten Sultons der 4-Hydroxy-butan-sulfonsäure-(1)⁶⁾ (ebenfalls mit primärem Hydroxyl) ergibt unter den gleichen Bedingungen eine „Halbwertszeit“ von 4½ Stunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6-Chlor-hexanon-(3)⁷⁾: Eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid (aus 82 g Äthylbromid, 18 g Mg und 700 ccm absol. Äther) wird unter Ausschluß von Luftsauerstoff unter kräftigem Rühren in zwei Portionen mit 72 g CdCl₂ (bei 110° getrocknet) versetzt und 1½ Stdn. rückgekocht. Zu dieser Lösung läßt man bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Min. 85 g (0.6 Mol) γ-Chlor-buttersäurechlorid zutropfen. Nach 8 stdg. Rühren und Rückkochen wird mit Salzsäure und Äther in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die mit Wasser gewaschene und mit CaCl₂ getrocknete Ätherlösung wird eingedampft und der Rückstand destilliert. Es gehen nach einem geringen Vorlauf bei 67–70°/12 Torr 37.1 g (d. i. über 45% d. Th.) 6-Chlor-hexanon-(3) als wasserklare leicht bewegliche Flüssigkeit über.

Sulton der 4-Hydroxy-hexan-sulfonsäure-(1) (II): a) 26.9 g (0.2 Mol) 6-Chlor-hexanon-(3)⁷⁾ werden mit 26.5 g Na₂SO₃ (0.2 Mol + 5%) in 300 ccm Wasser unter kräftigem Rühren 12 Stdn. rückgekocht. Die Lösung wird nach zweimaligem Ausschütteln mit je 50 ccm Äther i. Vak. zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Salzgemisch (hexanon-(4)-1-sulfonsaures Na, NaCl und etwas Na₂SO₃) wird in 500 ccm Wasser mit ca. 8 g frisch hergestelltem Raney-Nickel bei 70° und 108 at hydriert (3 Stdn.). Die Wasserstoffaufnahme entspricht ziemlich genau der Theorie. Der nach dem Filtrieren und Eindampfen i. Vak. zurückbleibende Salzrückstand wird durch Aufnehmen in 200 ccm rauchender Salzsäure von der Hauptmenge des NaCl befreit. Der Rest der Sulfationen wird durch Zusatz (möglichst genau) von BaCl₂ ausgefällt, das vom BaSO₄ abgesaugte Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 200 ccm rauchender Salzsäure erneut aufgenommen und die durch Filtrieren geklärte Lösung mit 400 ccm Methanol versetzt. Nach Sättigen mit HCl und Filtrieren (Entfernen von Spuren NaCl und BaCl₂) wird erneut eingedampft. Der Rückstand — eine zähe hellbraune Masse, die wegen der begonnenen Sultonbildung nicht mehr klar in Wasser löslich ist — wird zur vollständigen Sultonbildung bei 0.1–0.3 Torr in einem Bad von 140–150° 3 Stdn. erhitzt. Der dann braunschwarze Rückstand wird mit 200 ccm Äther und 100 ccm Wasser aufgenommen, die Ätherschicht mit Wasser neutral gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und der nach Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand (12.1 g, d. i. ca. 37% d. Th. an Rohprodukt) i. Vak. fraktioniert. Ausb. 11.2 g (34% d. Th.) II, Sdp.₁₂ 153–154°. Das farblose Öl ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in CCl₄. Kochen mit Wasser hydrolysiert es zur freien Hydroxysulfonsäure.



Die durch 2 stdg. Kochen des Sultons in etwa 13 Tln. Wasser entstehende *Hydroxysulfonsäure I* liefert nach Neutralisation mit NaOH, Eindampfen der Lösung des Na-Salzes, Aufnehmen in etwa 13 Vol.-Tln. heißem absol. Alkohol, nach Zusatz einer Lösung der berechneten Menge Benzylthiuroniumchlorid (kleiner Überschuß, gelöst in etwa 10 Vol.-Tln. absol. Alkohol), Absaugen des ausgefallenen NaCl und Fällen mit viel Äther (etwa das 10fache Vol. der Lösung) in über 80-proz. Ausbeute ein schön kristallisiertes *Benzylthiuroniumsalz*. Durch

⁶⁾ J. H. HELBERGER und H. LAUTERMANN, Liebigs Ann. Chem. **586**, 158 [1954].

⁷⁾ H. WOHLGEMUTH, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **159**, 80 [1914]; H. HART und O. E. CURTIS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 931 [1957].

zweimaliges Umkristallisieren aus Dioxan wird es rein in farblosen Nadeln vom Schmp. 121--122° erhalten.

$C_8H_{10}N_2S \cdot C_6H_{14}O_4S$ (348.5) Ber. C 48.25 H 6.94 N 8.04 S 18.40
Gef. C 48.63 H 7.04 N 8.09 S 18.03

b) 44.5 g (0.25 Mol) *6-Chlor-hexyl-acetat-(I)*⁵ werden mit 39.5 g (0.25 Mol + 25% Überschuß) Na_2SO_3 (wasserfrei und möglichst sulfatfrei) in 155 ccm Wasser 10 Stdn. unter Rühren rückgekocht. Die dann homogene Lösung wird i. Vak. zu einem Kristallbrei eingedampft. Durch Aufnehmen in 200 ccm rauchender Salzsäure (d 1.19), Abkühlen und Filtrieren wird die Hauptmenge des NaCl entfernt. Das Filtrat wird nach Zugabe von 200 ccm Methanol unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit HCl gesättigt, der danach ausgefallene Anteil von NaCl erneut abfiltriert, das Filtrat 1 Stde. rückgekocht und dann i. Vak. bei langsam bis 100° steigender Badtemperatur eingedampft. Die schließlich zurückbleibende, noch unreine *6-Hydroxy-hexan-sulfonsäure-(I)*, ein bei 100° leichtbewegliches dunkelbraunes Öl, erstarrt beim Abkühlen wachsartig. Sie wird in 100 ccm Wasser gelöst, mit $BaCl_2$ -Lösung werden die noch vorhandenen SO_4^{2-} -Ionen möglichst genau ausgefällt, das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Aufnehmen in Wasser und Methanol, Sättigen der Lösung mit HCl bei etwa -20°, Abfiltrieren und Eindampfen von $BaCl_2$ befreit. Ausbeute an roher (sulfatfreier) *6-Hydroxy-sulfonsäure* 34--38 g (75--83% d. Th.).

Dieses Rohprodukt wird bei 0.5--1 Torr in einem Heizbad langsam bis auf 155° erhitzt. Bei etwa 100° beginnt die Wasserabspaltung, bei einer Badtemperatur von 145--155° geht das — durch Umlagerung gebildete — *II* über. Ein Überhitzen ist sorgfältig zu vermeiden. Das Destillat wird in Äther aufgenommen, der nicht überdestillierte Rückstand mit Äther — unter Zusatz von Wasser — ausgezogen; die vereinigten Ätherlösungen werden nach Neutralwaschen und nach Trocknen mit $CaCl_2$ eingedampft. Der Rückstand geht fast vollständig bei 101--102° und 1 Torr über. Ausb. etwa 18 g (45% d. Th.). Die Substanz ist nach Zusammensetzung und Eigenschaften, besonders auch nach den Eigenschaften des aus ihr hergestellten Thiuroniumsalzes der Hydroxysulfonsäure, identisch mit dem nach a) gewonnenen Sulton.

4-Chlor-n-hexyl-acetat-(I): Im Verlauf von 1 Stde. läßt man einer Mischung von 40.0 g (0.4 Mol) 2-Äthyl-tetrahydrofuran²) und 1 g Zinkstaub unter kräftigem Rühren 34.5 g technisches *Acetylchlorid* (0.4 Mol + 10% Überschuß) so zutropfen, daß die Temperatur im Gemisch etwa 10--15° beträgt. Das dunkle Reaktionsgemisch wird mit Wasser und 300 ccm Äther aufgenommen, die Ätherlösung zweimal mit Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser neutral gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und eingedampft. Durch Destillation i. Vak. werden neben einem Vorlauf (3.5 g) bei 112--113°/20 Torr 52.7 g (fast 74% d. Th.) an *4-Chlor-n-hexyl-acetat-(I)* erhalten, als wasserklare, ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

$C_8H_{15}ClO_2$ (179.7) Ber. C 53.78 H 8.46 Cl 19.85 Gef. C 54.23 H 8.63 Cl 19.34

Sulton der 1-Hydroxy-hexan-sulfonsäure-(4) (IV): 35.7 g (0.2 Mol) *4-Chlor-hexyl-acetat-(I)* werden 50 Stdn. mit 50.4 g Na_2SO_3 (wasserfrei = 0.4 Mol) in 200 ccm Wasser unter kräftigem Rühren rückgekocht. Ein wasserunlöslicher Anteil wird abgetrennt, die Wasserlösung zweimal mit Äther ausgeschüttelt und i. Vak. eingedampft. Der Salzrückstand wird mit 150 ccm rauchender Salzsäure (d 1.19) aufgenommen, die Lösung nach etwa 6 Stdn. vom ausgeschiedenen NaCl abgetrennt und durch Zusatz von $BaCl_2$ (in geringem Überschuß) von SO_4^{2-} befreit. Dann wird mit 200 ccm Methanol 8 Stdn. rückgekocht, zur Trockne eingedampft (i. Vak.), der Rückstand durch Aufnehmen mit 100 ccm rauchender Salzsäure und Filtrieren vom $BaCl_2$ befreit und die Lösung i. Vak. zur Trockne verdampft.

Der Rückstand, die rohe *1-Hydroxy-hexan-sulfonsäure-(4)* (III) wird bei 0.1 Torr durch langsam gesteigertes Erhitzen unter Wasserabspaltung in ihr Sulton übergeführt ($\frac{1}{2}$ Stde. bis 150°, dann 2 Stdn. bei 145–155° Badtemperatur). Der dunkle Rückstand wird mit 100 ccm Wasser und 200 ccm Äther aufgenommen, die Ätherlösung wird neutral gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, eingedampft und der Rückstand bei 0.1–0.15 Torr destilliert. Es gehen bei 105.5–106.5° 13.7 g (d. i. 42% d. Th.) an IV als farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit über.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (164.2) Ber. C 43.88 H 7.37 S 19.52 Gef. C 44.14 H 7.31 S 19.36

IV wird durch mehrstündigtes Kochen mit Wasser zur Sulfonsäure III hydrolysiert. Diese lässt sich mit $n/10$ NaOH quantitativ titrieren. Sie liefert zum Unterschied von der isomeren Verbindung I kein kristallines Benzylthiuroniumsalz.

HEINRICH NÖTH und WERNER MEISTER

Beiträge zur Chemie des Bors, VI¹⁾

Über Subverbindungen des Bors.

Hypoborsäure-tetrakis-dialkylamide und Hypoborsäure-ester

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 10. August 1960)

Hypoborsäure-tetrakis-dialkylamide, $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$, entstehen bei der Reduktion von Bis-dialkylamino-borchloriden mit Natrium-Kalium-Legierung. Sie reagieren mit Alkoholen unter Bildung von Hypoborsäure-estern, $\text{B}_2(\text{OR})_4$, die von Wasser zu Hypoborsäure hydrolysiert werden.

Nahezu alle bis heute bekannten Subverbindungen des Bors werden vom Dibortetrachlorid ausgehend dargestellt. Diese von A. STOCK, A. BRANDT und H. FISCHER²⁾ entdeckte Verbindung entsteht bei der Einwirkung einer elektrischen Glimmentladung zwischen Zink²⁾- oder Quecksilberelektroden³⁾ auf Bortrichlorid



und ist trotz verbesserter Darstellungsmethoden^{3–5)} immer noch relativ schwer zugänglich. Das ist wohl mit der Grund, weshalb die Subverbindungen des Bors, noch wenig untersucht sind, obwohl diese ungewöhnliche chemische Eigenschaften

¹⁾ Als V. Mitteil. gilt: H. NÖTH, Z. Naturforsch. **15b**, 327 [1960].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 653 [1925].

³⁾ G. URRY, TH. WARTIK, R. MOORE und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5293 [1954].

⁴⁾ A. K. HOLLIDAY und A. G. MASSEY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4744 [1958].

⁵⁾ J. W. FRAZER und R. T. HOLZMANN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2907 [1958].