

HANS FEICHTINGER

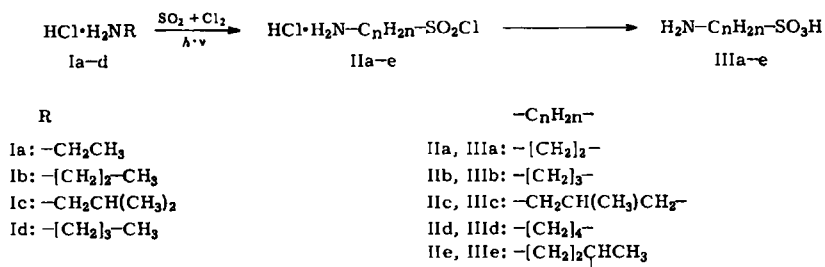
Über die Sulfochlorierung aliphatischer Amine

Aus dem Organisch-Chemischen Forschungslaboratorium der Ruhrchemie AG,
Oberhausen-Holten

(Eingegangen am 12. Juni 1963)

Durch Sulfochlorierung lassen sich aus den Hydrochloriden des n-Propyl-, Isobutyl- und n-Butylamins präparative Mengen einheitlicher Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride gewinnen. Die Konstitution der Hydrochloride wird durch Cyclodehydrochlorierung zu Sultamen und anschließende Hydrochlorolyse unter Ringöffnung bewiesen.

Die von C. F. REED¹⁾ aufgefundene Reaktion, aliphatische Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit gasförmigem Chlor und Schwefeldioxyd in Sulfochloride überzuführen, lieferte mit den Hydrochloriden niederer aliphatischer Amine (Ia—d) unter Aufrechterhaltung des Kohlenstoffgerüsts die Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride²⁾ IIa—e.



Parallel zu Beobachtungen bei der Sulfochlorierung von Methylchlorid³⁾ ließ sich Methyamin-hydrochlorid unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht sulfochlorieren. Beim Äthylamin-hydrochlorid (Ia) konnte der Einbau der SO₂Cl-Gruppe zu 2-Amino-äthan-sulfochlorid-hydrochlorid (IIa) dadurch nachgewiesen werden, daß nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches eine geringe Menge 2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1) (IIIa) gefunden wurde, die mit Taurin nach F. CORTESE⁴⁾ identisch war. Die Darstellung von IIa in Substanz gelang W. DIRSCHERL und KL. OTTO⁵⁾ durch Chloroxydation von Bis-[β-amino-äthyl]-disulfid.

¹⁾ CH. L. HORN (übert. von C. F. REED), Amer. Pat. 2046090, C. 1937 I, 720; 2174110, C. 1940 I, 311 und 2174492, C. A. 1940, 778.

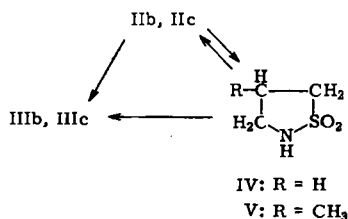
²⁾ RUHRCHEMIE AG (Erf. H. FEICHTINGER), Dtsch. Bundes-Pat. 931 951, C. 1956, 10598; (Erf. H. FEICHTINGER, H. TUMMES und S. PUSCHHOF) 931 952, C. 1956, 8757; (Erf. H. FEICHTINGER und S. PUSCHHOF) D. A. S. 1035151 v. 9. 5. 1956, C. 1959, 5659.

³⁾ F. ASINGER, Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, S. 415, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

⁴⁾ Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 564 [1943].

⁵⁾ Chem. Ber. 89, 393 [1956].

Erst die Sulfochlorierung von *n*-Propylamin-hydrochlorid (Ib) in Chloroform führt aufgrund der höheren Reaktionsfähigkeit des größeren Kohlenwasserstoffrestes zur Bildung präparativer Mengen 3-Amino-propan-sulfochlorid-(1)-hydrochlorid (IIb), das nach Extraktion der Hydrochlorid-Suspension mit Chloroform im Filtrerrückstand schmelzpunktrein verbleibt. Die Konstitution von IIb ergab sich aus nachstehender Reaktionsfolge.



IIb ließ sich mit Wasser, Methanol oder Äthanol⁶⁾ in die Amino-sulfonsäure IIIb überführen, die nach Schmp. und papierchromatographischer Analyse mit IIIb nach P. RUMPF⁷⁾ identisch war und sich deutlich von der isomeren 1-Amino-propan-sulfonsäure-(2)⁸⁾ unterschied.

Aufgrund der beiden funktionellen Gruppen in 1,3-Stellung konnte IIb zum 1,3-Propansultam (IV) cyclisiert⁹⁾ werden, das als Na-Salz¹⁰⁾ mit Perchlormethylmercaptan ein *N*-Trichlormethylmercapto-1,3-propansultam ergab. IV hydrolysierte mit konz. Salzsäure im Druckrohr zu IIIb.

Eine interessante Ringöffnung¹¹⁾ von IV, die jedoch zur Ausgangsverbindung IIb zurückführte, ließ sich durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff erreichen. Diese Hydrochlorolyse^{12, 13)} gelang auch bei anderen aliphatischen Fünfring-sultamen und steht im Einklang mit der gegenüber Sechsring-sultam-*N*-Derivaten nachgewiesenen leichteren Hydrolysierbarkeit^{14, 15)} analoger Fünfring-sultam-Verbindungen.

Die Sulfochlorierung des Isobutylamin-hydrochlorides (Ic) ergab 3-Amino-2-methylpropan-sulfochlorid-(1)-hydrochlorid (IIc).

IIc ist zu IIIc hydrolysierbar, das auch durch Cyclodehydrochlorierung von IIc zu 2-Methyl-1,3-propansultam V und anschließende Druckhydrolyse mit konz. Salzsäure

6) RUHRCHEMIE AG (Erf. H. FEICHTINGER und H. TUMMES), Dtsch. Bundes-Pat. 951 271, C. 1957, 10 333.

7) C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 204, 592 [1937]; Bull. Soc. chim. France [5] 5, 871 [1938].

8) 1-Amino-propan-sulfonsäure-(2) wurde aus 2-Brom-1-amino-propan-hydrobromid analog l. c. 7) durch Umsetzung mit wäbr. Natriumsulfid-Lösung erhalten.

9) RUHRCHEMIE AG (Erf. H. FEICHTINGER und H. TUMMES), Dtsch. Bundes-Pat. 932 676, C. 1956, 5411.

10) RUHRCHEMIE AG (Erf. H. FEICHTINGER und H. TUMMES), Dtsch. Bundes-Pat. 935 129, C. 1958, 5453.

11) Diese Reaktion wurde von uns bei der Behandlung des 2,4-Butansultams mit Sulfurylchlorid gefunden (siehe Versuchsteil).

12) RUHRCHEMIE AG (Erf. H. FEICHTINGER und S. PUSCHHOF), Dtsch. Bundes-Pat. 1 038 054 und 1 085 885, C. 1960, 14 864; C. 1961, 2092.

13) W. F. ERMAN und H. C. KRETSCHMAR, J. org. Chemistry 26, 4630 [1961].

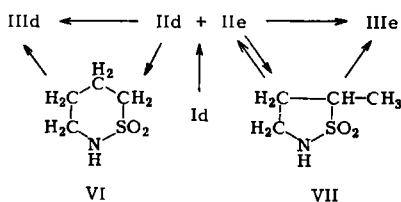
14) B. HELFERICH, K. GEIST und H. PLÜMPE, Liebigs Ann. Chem. 651, 17 [1962], und zwar S. 29.

15) B. HELFERICH und K. H. HERMANN, Liebigs Ann. Chem. 651, 35 [1962].

anfällt. Das IR-Spektrum von IIIc stimmt mit dem einer 3-Amino-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1) überein, deren Darstellung durch NH_3 -Druckbehandlung von 2-Methyl-1.3-propansulton¹⁶⁾ nach J. H. HELBERGER und Mitarbb.¹⁷⁾ gelingt.

Dieser Befund ist eine weitere Stütze der von F. ASINGER und Mitarbb.¹⁸⁾ bei der Sulfochlorierung des Isobutylchlorides durch eine sorgfältige Untersuchung festgestellten Tatsache, daß entgegen der Ansicht von HELBERGER und Mitarbb.¹⁷⁾ sich nicht der am tert.-C-Atom stehende Wasserstoff umsetzt, sondern vielmehr eine Reaktion an einer der beiden endständigen Methylgruppen stattfindet.

Die Sulfochlorierung des n-Butylamin-hydrochlorides (Id) führte zu einem Gemisch zweier Sulfochloride (IIId und IIe). Diese konnten nicht durch physikalische Trennoperationen voneinander geschieden werden; ihre Existenz ist jedoch durch die aufgezogenen Folgereaktionen nachweisbar.



Durch Hydrolyse erhielt man die beiden Sulfonsäuren IIIId und IIIe, die sich papierchromatographisch trennten. Ihr Mengenverhältnis konnte durch photometrische Auswertung der Flecken im Vergleich zu einem Testgemisch^{19, 20)} gleicher Größenordnung als etwa 30 : 70 ermittelt werden, das je nach den eingehaltenen Reaktionsbedingungen bei der Sulfochlorierung etwas voneinander abwich. Die Sulfochlorid-Gruppe tritt bevorzugt in Stellung 2 unter Bildung von IIe ein.

Das Hydrochloridgemisch von IIId und IIe bildete im alkalischen Medium 1.4- (VI) und 2.4-Butansultam (VII), die sich durch Kristallisation voneinander scheiden. VI ist mit dem von W. DIRSCHERL und Mitarbb.²¹⁾ aus Bis-[δ -amino-butyl]-disulfid erhaltenen 1.4-Butansultam nach Schmp. und IR-Spektrum identisch.

Bei der Hydrochlorolyse des Sultamgemisches von VI und VII in Benzol reagierte VII zu IIe, während VI unangegriffen im Benzol-Filtrat verblieb. Nach wiederholter Cyclisierung von IIe fiel VII in hoher Reinheit an.

In letzter Zeit wurden VI und VII durch Cyclisierung von 4-Chlor-butan-sulfonamid-(1) und 4-Chlor-butan-sulfonamid-(2)²²⁾ erhalten.

Für die Anfertigung und Auswertung der IR-Spektren bin ich Frau Dr. E. WEBER zu Dank verpflichtet.

¹⁶⁾ C. W. SMITH, D. G. NORTON und S. A. BALLARD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 748 [1953].

¹⁷⁾ J. H. HELBERGER, G. MANECKE und R. HEYDEN, Liebigs Ann. Chem. **565**, 23 [1949]; J. H. HELBERGER und H. LANTERMANN, Liebigs Ann. Chem. **586**, 163 [1954].

¹⁸⁾ F. ASINGER, G. GEISLER und M. HOPPE, Chem. Ber. **91**, 2130 [1958].

¹⁹⁾ IIIId nach B. HELFERICH und G. OTTEN, J. prakt. Chem. [4] **1**, 2 [1954].

²⁰⁾ IIIe aus 2-Thion-6-methyl-tetrahydro-1.3-thiazin durch Oxydation mit Bromwasser analog S. BOOKMAN, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 3117 [1895].

²¹⁾ W. DIRSCHERL, F. W. WEINGARTEN und KL. OTTO, Liebigs Ann. Chem. **588**, 200 [1954].

²²⁾ l. c. ¹⁴⁾, S. 26, 28.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1) *2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1) (IIIa)*: In einem röhrenförmigen Reaktionsgefäß aus Jenaer Glas von 60 mm \varnothing und 500 mm Länge, am oberen Teil mit Rührvorrichtung und Rückflußkühler sowie im unteren Teil mit eingeschmolzener Gaseinleitungsritze, Thermometer und Entleerungshahn (12 mm \varnothing) versehen, wird eine Lösung von 45.10 g (1.00 Mol) *Äthylamin* in 800 ccm trockenem CCl_4 mit gasf. Chlorwasserstoff neutralisiert und die Hydrochloridsuspension 32 Stdn. mit *Chlor* (2.9 l/Stde.) und *Schwefeldioxyd* (3.8 l/Stde.) unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe (500 W), Abstand 5 cm, bei 50–55° begast. Nach Filtration der Suspension über eine Gasfilternutsche (G 3) wird der Rückstand mehrmals mit CCl_4 gewaschen und mit Stickstoff trocken gesaugt. Den staubtrockenen, farblosen Rückstand erhitzt man, in 300 ccm Wasser gelöst, 6 Stdn. unter Rückfluß, dampft das Hydrolysat i. Vak. ein und löst den Rückstand in 250 ccm absol. Äthanol. Nach 3täg. Aufbewahren bei –20° scheiden sich 1.12 g Kristallit aus, das nach erneutem Lösen in 1 ccm Wasser und Zugabe von 100 ccm Äthanol 0.15 g *IIIa* ergibt. Ausb. < 1 % d. Th., Schmp. 310° (Zers.)²³, Mischprobe, R_T 1.00 (bez. auf Taurin = T).

2) *Allgemeine Vorschrift zur Sulfochlorierung aliphatischer Amine*: In dem unter 1) beschriebenen Reaktionsgefäß werden 0.5 Mol des *Amins* in 800 ccm Chloroform mit der äquival. Menge Chlorwasserstoff neutralisiert. Die homogene Lösung des Hydrochlorides *Ib* bzw. *Ic* wird 15 Stdn. bei 50–55° mit 3.1 l Cl_2 und 3.7 l SO_2 /Stde. Mischgas sulfochloriert. *Id* wird als Suspension in CCl_4 9 Stdn. bei 35–45° (80 W-Lampe) mit Mischgas behandelt. Man filtriert das *sulfochlorierte Hydrochlorid* ab und extrahiert erschöpfend mit Chloroform. Analytische Daten der einzelnen Verbindungen s. Tab. 1.

3) *Cyclodehydrochlorierung der Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride IIb–IIe*: 0.2 Mol des *Sulfochlorids* werden in 150–200 ccm Eiswasser gelöst und unter ständiger Eiskühlung so lange mit 8 *n NaOH* versetzt, bis die wäbr. Lösung neutral reagiert. Sie wird mit Essigester extrahiert, der Extrakt mit Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und i. Hochvak. destilliert. Nach längerem Aufbewahren in der Kälte kristallisieren die *Sultame* aus.

Nach mehreren Tagen kristallisiert *VI* aus dem Sultamgemisch von *VI* und *VII* nahezu vollständig aus. Das Filtrat, in der Hauptsache *VII* enthaltend, dient für die Darstellung von *IIe*. Analytische Daten der einzelnen Verbindungen s. Tab. 2.

Die IR-Spektren der in Tab. 2 enthaltenen *Sultame* zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden für die Sulfonamid-Gruppierung nach L. J. BELLAMY²⁴) in den Bereichen ν_{NH} (sek. Amid) 3270–3320/cm, $\nu_{\text{SO}_2-\text{N}}$ 1300–1350 und 1140–1180/cm.

4) *Hydrolyse der Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride IIb–e zu den Aminosulfonsäuren IIIb–e*: 0.03 Mol des *Sulfochlorids* werden mit 100 ccm Wasser 4–5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nachfolgend wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit 100 ccm absol. Äthanol versetzt. Über Nacht kristallisiert die entsprechende *Aminosulfonsäure* aus. Weitere Daten s. Tab. 3.

Anmerkung: Das bei der Sulfochlorierung von *Id* anfallende Gemisch von *IIIId* und *IIIe* ließ sich durch Papierchromatographie und Vergleich der R_T -Werte mit authent. Proben^{19, 20}) als 4-Amino-butan-sulfonsäure-(1) (*IIIId*) (R_T 0.72) und 4-Amino-butan-sulfonsäure-(2) (*IIIe*)

²³) Die Schmp. in dieser Arbeit wurden im Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. TOTTOLI ermittelt.

²⁴) L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, S. 205, 350, Wiley, New York 1958.

Tab. 1. Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride aus Alkylamin-hydrochloriden

| Aminhydrochlorid | Sulfochlorid-hydrochlorid | Ausb. % d. Th. | Schmp. (Zers.) | C | H | Cl | N | O | S |
|------------------|---|----------------|----------------|------------|------|-------|------|-------|-------|
| Ib | IIb $C_3H_9ClNO_2S \cdot HCl$ (194.1) | 43.8 | 146–146.5° | Gef. 18.72 | 4.80 | 36.90 | 6.90 | 16.70 | 16.54 |
| | | | | Ber. 18.56 | 4.67 | 36.54 | 7.23 | 16.48 | 16.52 |
| Ic | IIc $C_4H_{10}ClNO_2S \cdot HCl$ (208.1) | 20.6 | 143–145° | Gef. 22.89 | 5.18 | 33.67 | 6.88 | 15.62 | 15.40 |
| | | | | Ber. 23.08 | 5.33 | 34.07 | 6.73 | 15.38 | 15.41 |
| Id | II d + II e (Gemisch) $C_4H_{10}ClNO_2S \cdot HCl$ (208.1) | 58.0 | >120° | Gef. 23.24 | 5.72 | 34.35 | 6.31 | 15.83 | 15.40 |
| | | | | Ber. 23.08 | 5.33 | 34.07 | 6.73 | 15.38 | 15.41 |

Tab. 2. Sultame aus Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloriden

| Sulfochlorid | Sultam | Ausb. % d. Th. | Sdp./Torr | n_D^{20} | Schmp. | C | H | N | O | S |
|--------------------------|-----------------------------|----------------|---------------|------------|------------|------------|------|-------|-------|-------|
| IIb | IV $C_3H_7NO_2S$ (121.2) | 84.5 | 128–132°/0.18 | 1.4948 | 21.5–22.0° | Gef. 29.42 | 5.32 | 11.59 | 26.71 | 26.39 |
| | | | | | | Ber. 29.74 | 5.83 | 11.56 | 26.41 | 26.46 |
| IIc | V $C_4H_9NO_2S$ (135.2) | 89.5 | 109–112°/0.05 | | 44.5–46.0° | Gef. 35.71 | 6.57 | 10.20 | 23.46 | 23.51 |
| | | | | | | Ber. 35.53 | 6.72 | 10.36 | 23.67 | 23.72 |
| II d + II e (Gemisch) | VI + VII (Gemisch) | 79 | 120–125°/0.03 | | | | | | | |
| | VI | 16.3 | | | 114–115° | Gef. 35.42 | 6.28 | 10.25 | 23.76 | 23.49 |
| | VII | | | | | Ber. 35.53 | 6.72 | 10.36 | 23.67 | 23.72 |
| IIe | $C_4H_9NO_2S$ (135.2) | 82 | 114–116°/0.05 | 1.4893 | 19.5° | Gef. 35.44 | 6.51 | 10.17 | 23.51 | 23.52 |

Tab. 3. Aminosulfonsäuren durch Hydrolyse der Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride

| Sulfochlorid | Aminosulfonsäure | Ausb. % d. Th. | Schmp. | R_T | C | H | N | O | S |
|--------------|----------------------------------|----------------|----------|-------|------------|------|-------|-------|-------|
| IIb | IIIb $C_3H_9NO_3S$ (139.2) | 51.6 | 294–295° | 0.80 | Gef. 26.01 | 6.31 | 10.00 | 34.33 | 22.83 |
| | | | | | Ber. 25.89 | 6.52 | 10.07 | 34.49 | 23.03 |
| IIc | IIIc $C_4H_{11}NO_3S$ (153.2) | 73.0 | 271–272° | 1.80 | Gef. 31.41 | 7.15 | 9.00 | 31.24 | 21.09 |
| | | | | | Ber. 31.36 | 7.24 | 9.15 | 31.33 | 20.92 |
| II d | IIId | 27.0 | | 0.72 | Gef. 31.83 | 7.59 | 8.84 | 31.48 | 20.32 |
| Gemisch *) | $C_4H_{11}NO_3S$ (153.2) | | | | Ber. 31.36 | 7.24 | 9.15 | 31.33 | 20.92 |
| IIe | IIIf | 63.0 | | 1.40 | | | | | |

*) Papierchromatographische Trennung nach I. c. 4).

(R_T 1.40) identifizieren. Durch Vergleich mit einer Testmischreihe konnte unter photometrischer Auswertung der beiden Ninhydrin-Flecken das quantitative Verhältnis III d : III e im Mittel zu 30 : 70 bestimmt werden.

5) *Chromatographie der Aminosulfonsäuren*: Die R_T -Werte (Mittel aus 10 Messungen) der in Tab. 3 enthaltenen Aminosulfonsäuren wurden im Durchlaufchromatogramm von 40 cm Länge bestimmt, wobei Taurin (T) als Standard diente.

Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043 bM; Laufmittel: wassergesätt. n-Butanol; Laufzeit: 24 Std.; Mengen: 3–5 γ . Entwickelt wurden die getrockneten Chromatogramme durch Besprühen mit 0.1-proz. Ninhydrinlösung²⁵⁾ in Chloroform, worauf sich nach Trocknung bei 110° blaue Flecken auf weißem Grund zeigten.

| Aminosulfonsäure | R_T -Wert | Lit. |
|---|-------------|------|
| 2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1) (III a) | 1.00 | 3) |
| 3-Amino-propan-sulfonsäure-(1) (III b) | 0.80 | 7) |
| 1-Amino-propan-sulfonsäure-(2) | 2.10 | 8) |
| 3-Amino-2-methyl-propan-sulfonsäure-(1) (III c) | 1.80 | |
| 4-Amino-butan-sulfonsäure-(1) (III d) | 0.72 | 19) |
| 4-Amino-butan-sulfonsäure-(2) (III e) | 1.40 | 20) |
| 1-Amino-butan-sulfonsäure-(2) | 5.20 | 26) |

6) *Darstellung der Aminosulfonsäuren III b–e aus den entsprechenden Sultamen durch Druckhydrolyse mit konz. Salzsäure*: 0.03 Mol Sultam werden mit 25 ccm konz. Salzsäure versetzt und 6–10 Std. im Druckrohr auf 110–120° erhitzt. Man dampft i. Vak. ein und fällt den glasig erstarrten Rückstand mit absol. Äthanol.

| | Ausb. % d. Th. | Schmp. (Zers.) | R_T -Wert |
|-------|-------------------|-------------------|-------------|
| III b | 68.6 | 290–291° | 0.80 |
| III c | 78 | 270–271° | 1.8 |
| III d | 93 | 263–264° | 0.72 |
| III e | 89 | 288–289° | 1.4 |

7) *Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride II b, II c und II e aus den entsprechenden Sultamen durch Hydrochlorolyse*: 0.1 Mol Sultam wird in 120 ccm trockenem Benzol gelöst und so lange bei Raumtemperatur unter Kühlung trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet, bis keine Kristallabscheidung mehr erfolgt. Der Kristallbrei wird abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen, getrocknet und aus Nitromethan umkristallisiert. Die Schmelzpp. und Ausbb. der einzelnen Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride sind in Tab. 4 festgehalten.

8) *N-Trichlormethylmercapto-Derivate der Sultame IV, V, VI und VII*: In eine Lösung von 50 mMol Natriummethylat in 100 ccm absol. Methanol gibt man 50 mMol IV, V, VI oder VII und destilliert das Methanol i. Vak. auf dem Wasserbade ab. Die pulverisierten *Na-Salze* suspendiert man in 100 ccm trockenem Benzol und gibt innerhalb 1 Sde. 51 mMol *Perchlormethylmercaptan* hinzu. Unter gutem Rühren kocht man 2 Std. unter Rückfluß und filtriert vom NaCl ab. Nach Abtreiben des Benzols bis auf etwa 30 ccm erstarrt die Mischung nach Abkühlen zu einem Kristallbrei, der nach Absaugen aus Äthanol oder Benzol umkristallisiert wird. (s. Tab. 5).

9) *II e aus VII durch Hydrochlorolyse mittels Sulfurylchlorid*: 6.76 g (50 mMol) VII werden mit 6.75 g (50 mMol) Sulfurylchlorid versetzt und 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das

²⁵⁾ C. NEUBERG erhielt aus Taurin mit Ninhydrin eine intensive Färbung, *Biochem. Z.* **56**, 502 [1913].

²⁶⁾ S. BOOKMAN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **28**, 3117 [1895].

Tab. 4. Aminoalkan-sulfochlorid-hydrochloride aus Fünfring-sultamen

| Sultam | Sulfochlorid-hydrochlorid | Ausb. % d. Th. | Schmp. *) (Zers.) | Lit.-Schmp. | Mischproben/Elementaranalysen |
|--------|---|----------------|-------------------|---|--|
| IV | IIb | 86.5 | 144.5–145.5° | 143–144° ¹³⁾ 147° ⁵⁾ | Mischprobe mit IIb aus Ib zeigt keine Schmp.-Depression |
| V | IIc | 92 | 143–145° | — | Mischprobe mit IIc aus Ic zeigt keine Schmp.-Depression |
| VII | IIe C ₄ H ₁₀ ClNO ₂ S·HCl (208.1) | 95 | 138–139° | — | Gef. C 22.94 H 4.86 Cl 34.06 N 6.70 O 15.70 S 15.32 Ber. C 23.08 H 5.33 Cl 34.07 N 6.73 O 15.38 S 15.41 |

*) Die in l. c.¹²⁾ gemessenen Schmp. wurden auf der Kofler-Bank bestimmt.

Tab. 5. N-Trichlormethylmercapto-sultame

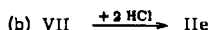
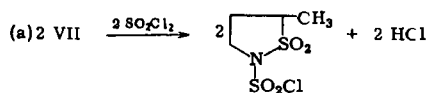
| N-Trichlormethylmercapto-Derivat von | Ausb. % d. Th. | Schmp. | C | H | Cl | N | O | S |
|---|----------------|--------------|--|---|----|---|---|---|
| IV C ₄ H ₆ Cl ₃ NO ₂ S ₂ (270.6) | 61.5 | 145–146° | Gef. 17.83 2.29 39.71 4.91 11.62 23.81 Ber. 17.75 2.24 39.31 5.18 11.83 23.69 | | | | | |
| V C ₃ H ₈ Cl ₃ NO ₂ S ₂ (284.6) | 52 | 110.5–111.0° | Gef. 21.81 3.15 36.87 4.50 11.50 22.28 Ber. 21.10 2.83 37.38 4.92 11.24 22.53 | | | | | |
| VI C ₃ H ₈ Cl ₃ NO ₂ S ₂ (284.6) | 69 | 111.0–111.5° | Gef. 21.29 2.90 37.18 4.62 11.47 22.12 Ber. 21.10 2.83 37.38 4.92 11.24 22.53 | | | | | |
| VII C ₃ H ₈ Cl ₃ NO ₂ S ₂ (284.6) | 55 | 91.0–91.5° | Gef. 21.39 2.96 37.27 4.68 11.48 22.34 Ber. 21.10 2.83 37.38 4.92 11.24 22.53 | | | | | |

nach Abkühlen kristallin erstarrte Produkt wird mit Benzol behandelt und filtriert. Dabei ergeben sich nach mehrmaligem Waschen mit Benzol 3.37 g (16 mMol) *Ile*. Schmp. 138–139° (Zers.) (aus Nitrobenzol). Mischprobe.

Das Benzol-Filtrat wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Als kristalliner Rückstand resultieren 4.86 g (21 mMol) 2.4-Butansultam-*N*-sulfochlorid. Schmp. 71–72° (aus Chloroform/Petroläther).

$C_4H_8ClNO_4S_2$ (233.7) Ber. C 20.56 H 3.45 Cl 15.17 N 5.99 O 27.39 S 27.44
 Gef. C 20.67 H 3.27 Cl 15.12 N 6.07 O 27.60 S 26.85
 Mol.-Gew. 242 (Rast)

Der bei der Bildung des 2.4-Butansultam-*N*-sulfochlorides nach (a) intermediär auftretende Chlorwasserstoff bewirkt die unmittelbare Hydrochlorolyse (b) von VII im Sinne der nachstehenden Reaktionsfolge:



10) 3-Amino-2-methyl-propansulfonsäure-(1) (*IIIc*): 2.68 g (20 mMol) 2-Methyl-1.3-propan-sulton¹⁶⁾ werden mit 30 ccm flüss. Ammoniak 2 Stdn. in einem Druckrohr auf 60–70° erhitzt. Der vom gasförmigen Ammoniak befreite glasige Rückstand erstarrt beim Anreiben unter absol. Äthanol und ergibt 2.85 g *IIIc*, Schmp. 269–271° (Zers.). Misch-Schmp. mit *IIIc* aus *IIc* zeigt keine Depression; R_T 1.8.

$C_4H_{11}NO_3S$ (153.2) Ber. C 31.36 H 7.24 N 9.15 O 31.33 S 20.92
 Gef. C 31.91 H 7.11 N 9.41 O 31.42 S 20.70