172. *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf mehrwertige Alkohole.*

By Rikō MAJIMA u. Heibei SIMANUKI.

(Rec. Nov. 1923. Comm. by R. Majima, M.I.A. Nov. 12, 1923.)

Die Reaktionen von Thionylchlorid auf die Hydroxylgruppe enthaltende Verbindungen sind schon häufig untersucht worden. Es ist als gutes Reagens für die Herstellung von Säurechloriden aus organischen Karbonsäure erkannt. Wenn Thionylchlorid auf den Überschuss des primären Alkohols ROH reagiert, bildet sich dessen Schweflige-säure-ester RO-SO-OR, während wenn es sich im Überschuss befindet, im Gegensatz dazu zuerst das Esterchlorid der schwefligen Säure R-O-SO-Cl und dann durch Zersetzung des letzteren das entsprechende Alkylchlorid R-Cl entsteht.

Nach meiner eigenen Erfahrung schreitet die Wirkung des überschüssigen Thionylchlorids auf sekundäre Alkohole viel schneller fort unter Bildung von Alkylchlorid und daneben noch durch Entweichen von Chlorwasserstoff gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoff. Auf tertiären Alkohol, wie z. B. Tertiärbutylalkohol, reagiert überschüssiges Thionylchlorid auch sehr schnell unter Bildung von Tertiärbutylchlorid.

In Zusammenhang mit anderen Untersuchungen erschien es uns sehr wünschenswert, das Verhalten der mehrwertigen Alkohole gegen Thionylchlorid kennen zu lernen. Dies ist bisher noch wenig untersucht worden. Durch Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid erhielt Schiller aus Weinsäurediäthylester ein Sulfit $(\text{SO}_3)\text{C}_2\text{H}_5(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁾ und Asahina aus Styracit ein Disulfit $(\text{SO}_3)_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ ²⁾.

Wir zogen bisher in den Kreis der Untersuchung Äthylenglykol, Trimethylenglykol, Glycerin, i-Erythrit, l-Arabit, d-Dulcit, d-Mannit und Inosit. Dabei wurde immer 1 Teil des betreffenden Alkohols mit beinahe 8 Teilen Thionylchlorid, d. h. zweimal so viel wie der theoretischen Menge, 15 Stunden lang in gelindem Sieden gehalten. Dann wurde nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids der Rückstand in Falle von Äthylenglykol, Trimethylenglykol und

1) Emil Schiller:—Berichte d. deutsch. Chem. Gesellschaft 42, 2018 (1909,1

2) Yasuhiko Asahina:—do. 45, 2368 (1912)

Glycerin sofort unter Vakuum fraktioniert. In anderen Falle wurde der Rückstand zuerst in Chloroform gelöst, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter Vakuum destilliert.

Aus Glykol bildete sich hauptsächlich Glykolsulfit $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{SO}$, das ein bei 64°–66.5° unter 12 mm Druck und bei 169°–172° unter gew. Druck siedendes Öl ist. Daneben bekamen wir ein wenig Äthylenchlorid.

Aus Trimethylenglykol bildete sich dagegen hauptsächlich Trimethylenchlorid und daneben ein wenig unter 14 mm Druck bei 74°–76°

siedendes öliges Trimethylensulfit $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{O}-\text{SO}-\text{O} \end{array}$. Durch diesen Unter-

schied zwischen dem Verhalten von Äthylenglykol und Trimethylenglykol wird in diesen Falle die schwerere Bildung eines sechsgliedrigen Ringes als die eines fünfgliedrigen augenscheinlich.

Aus Glycerin bildet sich in guter Ausbeute α -Monochlorhydrinsulfit

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad \diagup \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{O}-\text{SO}-\text{O} \end{array}$, das unter 16 mm Druck gegen 100° siedet.

Aus i-Erythrit bildete sich i-Erythrit-bisulfit, das, aus Wasser umkrystallisiert, als bei 94°–95° schmelzende Nadeln ausschied.

l-Arabit verhielt sich etwas anderes. Es änderte sich zwar in eine in Chloroform lösliche Verbindung, aber beim Waschen der Chloroform-lösung mit Wasser zersetzte sie sich rasch unter starker Entwicklung von schwefliger Säure, und die Bildung von zyklischen Sulfit konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die gleiche Erscheinung zeigte sich beim Versuche mit d-Dulcit.

Aus d-Mannit bildete sich jedoch wieder in guter Ausbeute Mannit-

trisulfit $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad \diagdown \quad | \quad \diagdown \quad | \quad \diagdown \quad | \\ \text{O}-\text{SO}-\text{O} \quad \text{O}-\text{SO}-\text{O} \quad \text{O}-\text{SO}-\text{O} \end{array}$, das unter 3.5 mm Druck zwischen

220°–228° als eine dicke, gelbliche Flüssigkeit destillierte und beim Erkalten erstarrte. Es ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther und Kohlenstofftetrachlorid, krystallisierte aber bisher noch nicht. Durch Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad hydrolysierte sich dieses Trisulfit unter Rückbildung von Mannit

Wir versuchten nun, Mannit (4.5 g) weiter mit der theoretischen Menge von Pyridin (12 g) und Thionylchlorid (18 g) zu behandeln. In

diesem Falle war die Reaktion sehr heftig und nach anderthalbstündigem Erwärmen schon fertig. Das Reaktionsprodukt ist Tetrachlor-hexylenglykolsulfit $C_6H_8Cl_4(SO_3)$ das unter 4.5–6 mm Druck gegen 170° – 180° siedet, krystallisierte sich beim Aufbewahren. Umkrystallisiert aus Petroläther schied es in oktahedron-artiger körniger Form aus und schmilzt bei 50.5° . Hydrolysiert durch 20 stündiges Schütteln mit Natriumcarbonat-Lösung in gew. Temperatur, bekamen wir aus diesem Sulfit Tetrachlorhexylenglykol $C_6H_8Cl_4(OH)_2$, $1/2 H_2O$ mit dem Schmp. 67° – 68° und dem Dreh.-vermögen $[\alpha]_D^{18.5^{\circ}} + 5.9^{\circ}$. Einige Versuche, die Konstitution dieser Verbindung zu ermitteln, führten bis jetzt noch nicht zum Ziel.

Dieser merkwürdige Unterschied zwischen dem Verhalten von Arabit und Dulcit einerseits und Mannit andererseits gegen Thionylchlorid dürfte wahrscheinlich von der Verschiedenheit der Konfiguration dieser Verbindungen herrühren. Weitere Versuche betreffs dieser Frage sind noch im Gang.

In gleicher Weise behandelt, blieb Inosit fast ungelöst und unverändert. Daher können wir durch Kochen mit Thionylchlorid Inosit und Mannit resp. Dulcit leicht von einander trennen.

Wir versuchten auch Inosit mit Pyridin und Thionylchlorid, genau wie Mannit, reagieren zu lassen, wobei verschiedene Substanzen, wie Chlor-pentoxy-cyclohexan $C_6H_6(OH)_5Cl$ (Zers. P. 248°), Tetrachlordioxy-cyclohexan $C_6H_6(OH)_2Cl_4$ (Schm. P. 186° – 187°), ein Gemisch von Trichlor- und Tetrachlor-benzen und noch ein Gemisch von Trichlor- und Tetrachlorphenol, unter den Reaktionsprodukten nachgewiesen wurden.

Für diesen Versuch erhielt ich materielle Unterstützung von der Saito-Hōonkai-Stiftung, wofür wir auch hier unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.