

Kühlt man nun wieder ab, so beginnt die Orientierung an sehr vielen Stellen. Dabei ist aber die Bildung von Bezirken bestimmter Orientierung zunächst noch wenig ausgeprägt; vielmehr variiert der Orientierungsgrad von Punkt zu Punkt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, wobei aber schon ein nicht unerheblicher Teil der Orientierungsenergie frei geworden sein kann. Kühlt man nun weiter ab, so bilden sich die erwähnten Bezirke nach und nach immer stärker aus; zunächst sind sie aber noch nicht ganz scharf abgegrenzt, so daß sie als Ganzes noch nicht als völlig stabilisiert gelten können, und daß noch ein weiteres Wachstum möglich ist. Schließlich wird ein Punkt erreicht, bei dem sämtliche Moleküle irgendwie einorientiert sein müssen, u. zw. teilweise in großen, teilweise in kleinen Bezirken. Wahrscheinlich kann man hier durch Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit den Vorgang innerhalb gewisser Grenzen beeinflussen, indem sich bei langsamer Abkühlung mehr große, bei schneller mehr kleine Bezirke bilden. Insgesamt ist es hiernach aber einleuchtend, daß sich die Substanz bei einer bestimmten Temperatur im mittleren Gebiet der Umwandlung im Falle der Erwärmung in einem merklich anderen Zustand befindet als bei der Abkühlung, und daß beide Zustände nicht ohne weiteres ineinander übergehen können. Vom thermodynamischen Standpunkt betrachtet ergibt sich das Bild, daß hier innerhalb eines endlichen Intervales zwei Zustände nahezu gleicher freier Energie existieren: Das eine Mal ist die innere Energie und Entropie verhältnismäßig groß, das andere Mal verhältnismäßig klein, doch bleibt die Differenz  $F = U - TS$  in dem betr. Intervall für beide Zustände gleich groß, so daß jeder Impuls einer gegenseitigen Umwandlung fehlt.

Die voranstehend dargelegte Vorstellung wird -- wenigstens indirekt -- bestätigt durch das Verhalten der Substanz, wenn man im mittleren Gebiet der Hysteresisschleife die Erwärmung unterbricht und wieder abkühlt, sowie umgekehrt, wenn man zunächst bis in das Hysteresisgebiet abkühlt und dann wieder erwärmt (vgl. Abb. 13). Bis zu den Punkten 1 und 4 verhält sich die Substanz reversibel, d. h. bei der Wiederabkühlung bzw. Wiedererwärmung wird der ursprüngliche Kurvenast rückwärts durchlaufen. Dies besagt, daß sich im aufsteigenden Ast bis dahin nur die Orientierung innerhalb

der Bezirke etwas ändert, daß aber die Bezirke als Ganzes intakt bleiben, beim absteigenden Ast ist die Orientierung bis zum Punkt 4 so wenig ausgeprägt, daß eigentlich überhaupt noch keine Bezirke vorhanden sind. Wenn man dagegen vom Punkt 2 aus abköhlt, bleiben die großen noch vorhandenen Bezirke unverändert, und es vollzieht sich nun eine vollständige

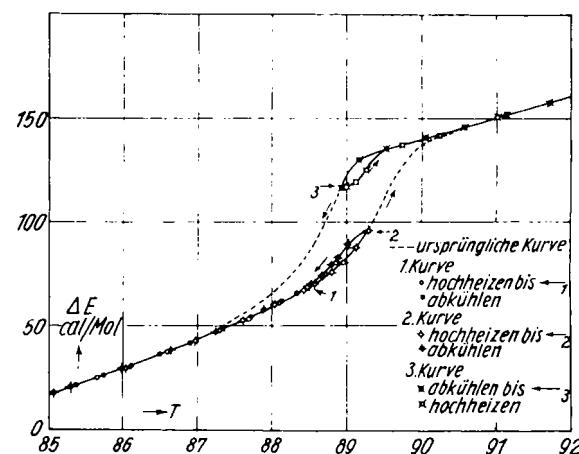


Abb. 13. Hysteresisschleifen des HBr ohne und mit Unterbrechungen.

Neubildung der bereits desorientierten kleinen Bezirke. Da dies in der gleichen Weise geschieht wie bei der Abkühlung der gesamten Substanz von einer Temperatur außerhalb des Umwandlungsgebietes her, verläuft die Abkühlungskurve jetzt im wesentlichen dem Abkühlungsastr der großen Hysteresisschleife parallel. Kühlt man zunächst ab und erwärmt dann wieder, so spielt sich ein ganz analoger Vorgang ab. Die Kurve verläuft zunächst ein kleines Stück mit einer Neigung, die der jeweiligen normalen Molwärme entspricht, d. h. es findet noch keinerlei Rückverwandlung statt, da die bereits gebildeten Bezirke erhalten bleiben, bis diejenigen Temperaturen erreicht werden, bei denen ihr spontaner Abbau erfolgt

Eingeg. 22. Dezember 1941. [A. 4.]

## Über die direkte Einführung der Sulfo-Gruppe in aliphatische Verbindungen mit Hilfe von Chlor-Schwefeldioxyd-Gemischen und mittels Sulfurylchlorid\*)

Von Prof. Dr.-Ing. habil. JOH. HEINR. HELBERGER, Techn.-chem. Inst. d. T. H. Berlin

**T**extilhilfsmittel, die als löslich machende Gruppe den Sulfonsäure-Rest enthalten, zeichnen sich durch wichtige Vorteile, insbes. ihre weitgehende Kalk- und Säurebeständigkeit gegenüber den die Carboxyl-Gruppe enthaltenden Seifen aus. Diese Vorteile bedingen die immer größer werdende Verbreitung der capillar-aktiven Sulfonate, und die intensive Bearbeitung dieses Gebietes findet ihren Niederschlag in einer außerordentlich reichhaltig gewordenen Patentliteratur, deren großer Umfang es dem Fernerstehenden schwer macht, sich auch nur einigermaßen hindurchzufinden.

Die Verknüpfung der Sulfonsäure-Gruppe mit dem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest kann in sehr vielfältiger Weise geschehen, und wer den Versuch unternimmt, die erwähnte Patentliteratur einem näheren Studium zu unterziehen, wird sich des Eindrucks nicht erwehren können, daß hier bereits alle Möglichkeiten der klassischen organischen Chemie weitgehend ausgeschöpft wurden. Man wird aber auch zu der Feststellung kommen, daß bei den meisten Sulfonaten die Sulfonsäure-Gruppe nicht direkt mit dem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, sondern durch Vermittlung von Atomen oder Atomgruppen, wie dies bei den Fetalkoholsulfonaten oder den Waschmitteln vom Typ des Igepon A oder Igepon T der Fall ist. Diese Einscheinung dürfte nicht zuletzt ihren Grund darin haben, daß es, im Gegensatz zur aromatischen Reihe, bisher außerordentlich schwer war, die Sulfo-Gruppe in Paraffine, besonders höhermolekulare, direkt einzuführen.

Hier hat das von dem Amerikaner Reed vor kurzem aufgefundene ebenso einfache wie wissenschaftlich interessante

Verfahren der Sulfochlorierung gründlichen Wandel geschaffen. Das Verfahren besteht darin, auf gesättigte Kohlenwasserstoffe gleichzeitig Chlor und Schwefeldioxyd einwirken zu lassen; nach der summarischen Gleichung

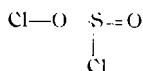


erhält man unter Entbindung von Chlorwasserstoff die Chloride aliphatischer Sulfinsäuren in so glatter Reaktion, daß man berechtigt ist, die Sulfochlorierung in der aliphatischen Reihe der Sulfonierung mit Hilfe der altbekannten Sulfonierungsmittel in der aromatischen Reihe als gleichberechtigt an die Seite zu stellen; denn daß es keinerlei Schwierigkeiten macht, die Sulfochloride durch Verseifung in die Sulfinsäuren oder deren Salze zu verwandeln, bedarf keiner weiteren Erwähnung.

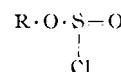
Das Gebiet ist in der Literatur bisher noch sehr wenig behandelt worden.

Die neue Reaktion wurde von Reed zuerst in dem 1936 erteilten A. P. 2046090 beschrieben, aber zunächst unrichtig gedeutet.

Nach der gegebenen Beschreibung sollen Chlor und Schwefeldioxyd zunächst zu einem sehr reaktionsfähigen Zwischenprodukt der Formel



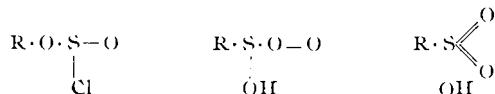
zusammentreten, das dann mit dem Kohlenwasserstoff weiter reagiert unter Bildung von Esteren der Chlorsulfinsäure.



Durch Wasser soll dann diese Ester-Gruppe hydrolysiert werden

\*) Vortrag am 29. April 1941 in Wien anlässlich der 2. Kriegsarbeitstagung der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung und des VDCh, Arbeitsgruppe für Fettchemie.

zu einem Halbester der schwefligen Säure, der dann allerdings umgelagert werden soll zu einer echten organischen Sulfonsäure:



So unrichtig diese Auschauungen über den Mechanismus der Reaktion sind, so sind doch einige wesentliche Erkenntnisse in der ersten Patentschrift niedergelegt; so die Feststellung, daß Wärme und Licht die Reaktion beschleunigen, und weiter, daß die durch Hydrolyse der Primärprodukte entstandenen Sulfonsäuren von großem technischen Wert sind, daß sie dann, wenn als Ausgangsmaterial z. B. höhere Paraffine Verwendung fanden, besonders hohe dispergierende, netzende und reinigende Eigenschaften besitzen und sich somit als Textilhilfsmittel eignen.

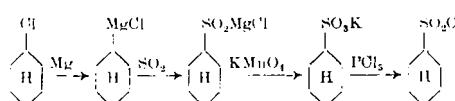
In einem zweiten, 1939 erteilten USA.-Patent<sup>1)</sup> des gleichen Autors wird die Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe, die bis 5 C-Atome enthalten, beschrieben, u. zw. auf Äthan, Propan und Propan-Butan-Gemische. Die Reaktionspartner werden entweder in Gasphase oder in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, wiederum unter Belichtung, umgesetzt und ergeben, wie diesmal klar zum Ausdruck gebracht wird, Alkylsulfochloride. Aus Äthan wird Äthansulfochlorid, aus Propan ein Gemisch von Propan-1- und Propan-2-sulfochlorid erhalten. Als Nebenprodukte entstehen Chloräthan bzw. Chlorpropane. Die Umsetzung von Methan mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  wird zwar beansprucht, aber nicht in einem besonderen Ausführungsbeispiel erläutert, somit erscheint es unsicher, ob die Sulfochlorierungsreaktion auf den einfachsten Kohlenwasserstoff unter Bildung von Methansulfochlorid anwendbar ist oder nicht.

In weiteren amerikanischen Patenten der Du Pont wird die Sulfochlorierung flüssiger normaler Paraffin-Kohlenwasserstoffe, u. zw. n-Pentan bis n-Dodecan<sup>2)</sup>, von iso-Paraffin-Kohlenwasserstoffen<sup>3)</sup> und von cyclischen Kohlenwasserstoffen<sup>4)</sup> eingehend beschrieben. Die Sulfochlorierung des Cyclohexans, bei dem die Verhältnisse sehr eingehend beobachtet wurden, wird besonders ausführlich in einem Amer. Pat. der Du Pont<sup>5)</sup> dargestellt. Es wurde auch ebenso wie Cyclopantan in eigenen Arbeiten<sup>6)</sup> untersucht. Auch Kharusch veröffentlichte in der gleichen Richtung liegende, an Cyclohexan durchgeführte Studien. Daher soll der Reaktionsverlauf an dem Beispiel dieses Kohlenwasserstoffes näher erläutert werden, wenngleich die damit erzielten Ergebnisse von wesentlich geringerem praktischen Wert sein dürften. Doch dürften die beim Cyclohexan erhaltenen Erkenntnisse auch für die als Sulfochlorierungsrohstoffe technisch wichtigen höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffe, wo die Verhältnisse natürlich viel komplizierter liegen, grundsätzliche Geltung haben.

Leitet man an einem hellen Laboratoriumsplatz ein Gemisch von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  im Verhältnis 1 : 1 in Cyclohexan ein, so färbt sich der Kohlenwasserstoff durch gelöstes Chlor zunächst gelb; nach einigen Minuten setzt die Reaktion ein, kenntlich durch völlige Entfärbung und Entwicklung von Chlorwasserstoff. Bei völligem Ausschluß von Licht erfolgt keine Reaktion, sie wird jedoch durch Belichten mit einer starken Lichtquelle augenblicklich ausgelöst. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich und wird durch Kühlung zweckmäßig auf einer Temperatur von etwa 40—60° gehalten. Nach Beendigung des Einleitens, oder noch während desselben, scheidet sich Cyclohexan-1,4-disulfochlorid als gut kristallisierender, schwer löslicher weißer Körper in einer Ausbeute von einigen Prozenten des angewandten Cyclohexans ab. Im Filtrat ist neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial vor allem Cyclohexansulfochlorid neben wechselnden Mengen Chloreyclohexan enthalten. Je nach dem Molverhältnis der umgesetzten Stoffe ist die Ausbeute an den erhaltenen Endprodukten wechselnd. Durch Anwendung eines Überschlusses an Chlor und  $\text{SO}_2$  entstehen nicht nur größere Mengen an Disulfochlorid, sondern auch chlorierte Monosulfochloride. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Cyclohexansulfochlorid zu erhalten, ist es daher zweckmäßig, mit einem Unterschluß an Chlor zu arbeiten.

Die Reindarstellung stößt insofern auf Schwierigkeiten, als sich das Cyclohexansulfochlorid auch in gutem Vakuum nicht

völlig unzersetzt destillieren läßt; unter Abspaltung von SO<sub>2</sub> geht ein Teil in Chlorcyclohexan über, und mit dieser Verbindung ist das Destillat dann besonders stark verunreinigt, wenn größere Mengen auf einmal zur Fraktionierung kamen. Schon Borsche u. Lange<sup>7)</sup>, die Cyclohexansulfochlorid auf folgendem Wege erhielten:



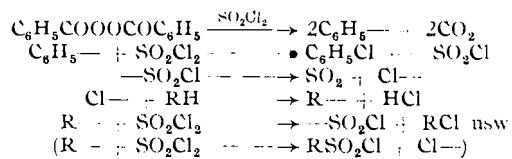
machten die Feststellung, daß sich dieses Sulfochlorid nur in kleinen Mengen durch Destillation im Vakuum reinigen läßt, wo es bei 15 mm um 127—129° übergeht, durch längeres Erhitzen aber zersetzt wird. Andererseits läßt sich durch Destillation des Sulfochlorids bei gewöhnlichem Druck mit sehr guten Ausbeuten Chlorgyclohexan gewinnen.

Die gleiche Thermolabilität zeigt das schon erwähnte kristallisierte Cyclohexanidisulfochlorid, u. zw. wird es beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, der ein Zersetzungspunkt ist und bei  $185^{\circ}$  liegt, glatt in 1,4-Dichlor-cyclohexan, ins wesentlichen in die gut kristallisierte Transverbindung, verwandelt. Andererseits läßt sich aus dem trans-1,4-Dichlor-cyclohexan mit Sulfit eine Disulfosäure, und daraus mit  $\text{PCl}_5$ , ein mit dem bei der Sulfochlorierung des Cyclohexans auftretenden Produkt identisches Disulfochlorid erhalten; diese Befunde deuten darauf hin, daß dem fraglichen Disulfochlorid wohl ebenfalls trans-Konfiguration zukommt.

Die Sulfochlorierung des Cyclopentans ergibt im wesentlichen das bereits von *W. Borsche u. W. Lange*<sup>8)</sup> auf anderem Wege hergestellte Cyclopentansulfochlorid, eine Verbindung, die ganz ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende Derivat des Cyclohexans aufweist. Erwähnt sei, daß diese cyclischen Sulfochloride sich sehr gut als Anilide identifizieren lassen, ein Befund, der schon von *Borsche u. Lange* gemacht wurde. Das neu hergestellte Anilid der Cyclohexan-disulfosäure schmilzt bei 273°. Beim Versuch, aus dem Disulfochlorid mit alkoholischem NH<sub>3</sub> das Diamid zu erhalten, entstand statt dessen der gut kristallisierte, bei 138° schmelzende Diäthylester<sup>9)</sup>.

Auch Kharasch beschäftigt sich seit einiger Zeit eingehend mit der Aufklärung der Sulfochlorierungsreaktion; bisher veröffentlichte er allerdings nur die Ergebnisse von Arbeiten, in denen die Einwirkung von Sulfurylchlorid an Stelle des Chlor-Schwefel-dioxyd-Gemisches auf Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan, aber auch auf andere Verbindungen untersucht wird. Da diese Veröffentlichungen Ergebnisse enthalten, die bereits wertvolle, wenn auch vorläufige Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Sulfochlorierung gestatten, soll näher auf sie eingegangen werden.

Kharasch stellte die Bedingungen fest, unter denen Sulfochlorid entweder chlorierend oder sulfonierend wirkt. Die Verwendung von Sulfurylchlorid als Chlorierungsmittel ist altbekannt, doch wurde es meist in Gegenwart von Halogen-Überträgern benutzt als Quelle molekularen Chlors. Meist wurde es zur Chlorierung aromatischer Kerne verwendet. Kharasch<sup>10)</sup> fand im Rahmen seiner Arbeiten über das Verhalten freier Radikale in Lösungen, daß Sulfurylchlorid in Gegenwart sehr geringen Mengen Peroxyde, wie Benzoylperoxyd, als Quelle atomaren Chlors dienen kann und dann in bestimmten Fällen neuartige Substitutionsregelmäßigkeiten auftreten. Sehr wichtig ist, daß die durch Peroxyd ausgelöste Chlorierungsreaktion auch im Dunkeln sehr glatt verläuft. So reagiert Cyclohexan im Dunkeln und in Abwesenheit von Peroxyden mit Sulfurylchlorid gar nicht. Zugabe von 0,001 Mol Benzoylperoxyd zur Reaktionsmischung bewirkt auch bei völliger Ausschaltung von Licht vollständige Reaktion innerhalb 10—15 min. Kharasch nimmt an, daß unter Zerfall des Benzoylperoxyds freie Phenyl-Radikale auftreten, die den weiteren Halogenierungsmechanismus wie folgt auslösen:



<sup>1)</sup> Amer. Pat. 2174492.

<sup>2)</sup> Amer. Pat. 2174507.

<sup>3)</sup> Amer. Pat. 2174599.

<sup>3)</sup> Amer. Pat. 2174508.

6) Helberger

Amer. Pat. 2174506.

cke, unveröffentlicht.

<sup>7)</sup> Ber. dtch. chem. Ges. **38**, 2766 [1905].

<sup>9)</sup> *Heftber. d. BGB* 40, 2220 (1907).

<sup>10</sup>) M. S. Kharasch u. H. C. Brown, J. Am.

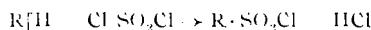
<sup>10</sup>) M. S. Kharasch u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2142 [1939].

In dieser Kettenreaktion wird also neben dem Auftreten von Chlor-Atomen auch das von  $\text{—SO}_2\text{Cl}$ -Radikalen angenommen, danach müßten durch Reaktion dieses Radikals mit Kohlenwasserstoffradikalen unter Kettenabbruch auch Sulfonierungsprodukte auftreten. Wesentlich ist jedoch, daß Sulfonierungsprodukte im Dunkeln nicht erhalten werden konnten, obwohl durch Peroxyde die Halogenierung von Kohlenwasserstoffen auch im Dunkeln glatt ausgelöst werden kann.

Wohl aber gelingt es, auch mit Hilfe von Sulfurylchlorid Sulfonierungen zu erzielen, dabei ist jedoch Belichtung unbedingtes Erfordernis<sup>11)</sup>.

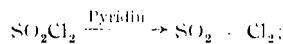
Dazu kommt, daß die Anwesenheit gewisser katalytisch wirkender Verbindungen z. B. Pyridin erforderlich ist, da andererseits auch im Licht nur Chlorierung erfolgt; so konnte Kharasch aus Cyclohexan und Sulfurylchlorid in Gegenwart von Pyridin bei starker Belichtung bis zu 54,8% Sulfonierung neben nur 9,4% Chlorierung (berechnet auf angewandtes Sulfurylchlorid) erzielen.

Sonach könnte es scheinen, daß auch bei der eigentlichen Sulfochlorierung, also bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor, Sulfurylchlorid als intermediäres Produkt auftritt, das dann nach der einfachen Gleichung

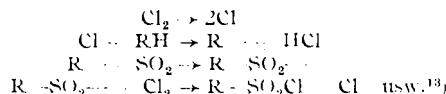


mit der angewandten organischen Verbindung in Reaktion tritt. Dafür würde noch sprechen, daß tatsächlich Schwefeldioxyd und Chlor in Gegenwart vieler organischer Verbindungen glatt Sulfurylchlorid ergibt, und die präparative Gewinnung dieses Stoffes in Gegenwart von Campher ist schon seit langem bekannt und wird vielfach im Anfänger-Laboratorium ausgeübt<sup>12)</sup>.

Der Mechanismus der Sulfochlorierung ist jedoch sicher ein anderer. Kharasch u. Brown stellten fest, daß bei der Zugabe eines die Sulfonierung bewirkenden Katalysators, etwa Pyridin, zu dem Gemisch die gelbgrüne Farbe des freien Chlors auftritt. Andererseits bleibt das Reaktionsgemisch in Gegenwart eines die Halogenierung bewirkenden Peroxyds von Anfang bis zu Ende der Umsetzung farblos. So sehen die amerikanischen Autoren das Wesen der Wirkung des Sulfonierungskatalysators in einer Spaltung des Sulfurylchlorids in Schwefeldioxyd und Chlor:



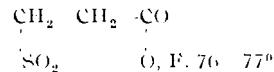
d. h., um mit Hilfe von Sulfurylchlorid die Einführung des Sulfosäure-Restes durchführen zu können, müssen zuerst die Bedingungen geschaffen werden, wie sie bei der Sulfochlorierung von vornherein bestehen. Es muß für die Anwesenheit freien Chlors und Schwefeldioxyds Sorge getragen werden. Der Verlauf der jetzt einsetzenden Kettenreaktion kann wie folgt wiedergegeben werden:



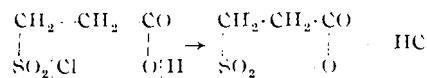
Kettenabbruch kann in verschiedener Weise erfolgen. Die bestehenden Möglichkeiten sollen nicht näher erörtert werden. Der angegebene Kettenmechanismus dürfte damit auch bis jetzt am besten die bei der Sulfochlorierungsreaktion bestehenden Verhältnisse wiedergeben.

Nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von praktischem Interesse ist der Umstand, daß die mit Hilfe von Sulfurylchlorid durchführbare Einführung der Sulfosäure-Gruppe durch die Carboxyl-Gruppe ebenfalls katalytisch begünstigt wird, daß weiter auch gesättigte Carbonsäuren mit Sulfurylchlorid unter Belichtung, wie Kharasch u. Mitarb.<sup>14)</sup> fanden, direkt in ihre Sulfo-Derivate verwandelt werden können. Die Reaktion versagt allerdings bei der Essigsäure, die in sehr geringem Ausmaß chloriert wird unter Bildung von Chloressigsäure. Dagegen liefert Propionsäure neben 45%

$\alpha$ -Chlor-propionsäure 55% des inneren Anhydrids der  $\beta$ -Sulfo-propionsäure.



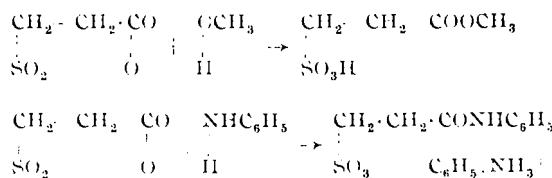
Analoge Anhydride konnten mit Buttersäure und anderen höheren Carbonsäuren erhalten werden. Niemals konnten die amerikanischen Autoren dabei den Eintritt der Sulfo-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung einer Fettsäure erzielen und erklären diesen Befund damit, daß sich die Carbonsäure- $\beta$ -sulfochloride stabilisieren können unter Bildung der inneren Anhydride:



während die gleichfalls primär entstehenden  $\alpha$ -Sulfochloride sofort unter Abspaltung von Schwefeldioxyd wieder zerfallen sollen, unter Übergang in  $\alpha$ -Chlor-carbonsäuren.

Ob diese Erklärung dem tatsächlichen Geschehen gerecht wird oder nicht, mag dahingestellt bleiben; eines gilt aus den Untersuchungen hervor, daß nämlich die Einführung der Sulfo-säure-Gruppe mit Hilfe von Sulfurylchlorid, wobei nach Kharasch ein Atom- bzw. Radikal-Kettenmechanismus anzunehmen ist, eigene Substitutionsgesetze hat, die von den für die Sulfonierung mit Schwefelsäure geltenden abweichen; z. B. wird bei der Sulfonierung von Fettsäuren mit Hilfe von Schwefelsäure, wobei ein Ionenmechanismus anzunehmen ist, die „reaktionsfähige“  $\alpha$ -Stellung substituiert.

Die neuen, aus Fettsäuren und Sulfurylchlorid im Licht erhältlichen inneren Anhydride von Sulfocarbonsäuren sind nach Kharasch sehr reaktionsfähige, zu vielerlei Umsetzungen fähige Körper, die wohl auch technisches Interesse beanspruchen. Das Sulfopropionsäureanhydrid verbindet sich z. B. glatt mit Alkoholen und Aminen unter Bildung von Esteren oder Amiden gemäß den Gleichungen:



Damit sind die wesentlichen Erkenntnisse auf dem Gebiet der direkten Einführung der Sulfosäure-Gruppe mit Schwefeldioxyd und Chlor oder Sulfurylchlorid, soweit sie in der Literatur zugänglich sind, kurz zusammengefaßt. Die weitere Bearbeitung dieses Neulandes wird sicher noch manche wertvolle Bereicherung für Wissenschaft und Technik bringen. So ist eine weitere sehr interessante, mit der Sulfochlorierung im Wesen eng verwandte Reaktion in einer vorläufigen Mitteilung von Kharasch u. Brown<sup>15)</sup> bekanntgeworden. Es liegt an sich der Gedanke nahe, an Stelle von Schwefeldioxyd und Chlor, oder was nach dem Gesagten praktisch auf das gleiche hinausläuft, Sulfurylchlorid, Kohlenoxyd und Chlor oder Phosgen unter Belichtung auf aliphatische Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen in der Hoffnung, Carbonsäurechloride als Reaktionsergebnis zu erhalten. Das Auftreten des hypothetischen  $-\text{COCl}$ -Radikals wurde bereits von Bodenstein, Lenher u. Wagner<sup>16)</sup> diskutiert als Zwischenprodukt der Phosgen-Bildung, aber auch bei der photochemischen Zersetzung von Oxalylchlorid; damit war die Möglichkeit eines Atom- und freien Radikalmechanismus gegeben, der in Gegenwart geeigneter Substrate zur Einführung der Carboxyl-Gruppe führen konnte. In der Tat erhielten Kharasch u. Brown bei der Photolyse von Oxalylchlorid in Cyclohexan in praktisch quantitativer Ausbeute das Chlorid der Hexahydrobenzoësäure. Das Verfahren der direkten Einführung der Carboxyl-Gruppe soll ziemlich allgemein anwendbar sein auf gesättigte Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe; Peroxyde sollen als wirksame Katalysatoren fungieren.

Deutlich scheint auch die direkte Einführung der Carboxyl-Gruppe in Paraffine prinzipiell möglich zu sein.

Eingeg. 14. Dezember 1941. [A. 2]

<sup>11)</sup> M. S. Kharasch u. A. T. Read, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3089 [1939].

<sup>12)</sup> Vgl. Vanino: Handbuch der prap. Chemie, I. Bd., 1913, S. 84.

<sup>13)</sup> Kharasch, T. H. Chao u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2394 [1940].

<sup>14)</sup> Dieselben, ebenda **62**, 2393 [1940].

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. **62**, 454 [1940].

<sup>16)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 459 [1920].