

189. R. Siemens: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Essigschwefelsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 20. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den Sulfosäuren leiten sich bekanntlich Chloride ab, die durch geeignete Reduction in Thioverbindungen übergeführt werden können. Für Sulfosäuren, die sich von organischen Säuren ableiten, sind solche Umwandlungsprodukte nur sehr wenig untersucht worden. Aus der Sulfobenzoesäure haben Hübner und Upmann die Thiobenzoesäure dargestellt¹⁾. Für die Substanzen aus der Klasse der Fettkörper liegt nur eine höchst unbestimmte Angabe von C. Vogt vor²⁾, nach welcher das Chlorid der Essigschwefelsäure durch Reduction in Thiocetsäure übergeführt werden könne. Die Bildung der Thiocetsäure durch diese Reaction erschien nun wenig wahrscheinlich. Nach allen Analogien sollte vielmehr Thioglycolsäure gebildet werden. Dies war um so mehr anzunehmen, als Carius seine Thioglycolsäure, welche er durch Einwirkung von Kaliummonochloracetat auf eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumsulfhydrat dargestellt hatte³⁾, durch Oxydation in Essigschwefelsäure umwandeln konnte⁴⁾. Zur Aufklärung der in Rede stehenden Reactionen wurde nun die nachfolgende Untersuchung unternommen.

Wenn man essigschwefelsaures Natrium (1 Molekül) und Phosphorpentachlorid (2 Moleküle) in Wechselwirkung bringt, so tritt die Reaction in der Kälte nicht ein; beim gelinden Anwärmen wird die Masse flüssig, und die Reaction verläuft unter ruhigem Sieden. Dabei treten Salzsäuredämpfe auf, während schwefelige Säure nicht beobachtet wurde. Bei der Destillation des Productes gehen zuerst Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid über, jedoch tritt schon bei 130° Zersetzung ein. Da es mir zunächst darauf ankam, die Bildung der Thioglycolsäure aus dem Chloride der Essigschwefelsäure nachzuweisen, so wurde das ganze Rohproduct einer Reduction durch Wasserstoff *in statu nascenti* (aus Zinn und Salzsäure) unterworfen. Die Reaction war, offenbar der Phosphorverbindungen wegen, heftig; auch entwickelte sich nach einiger Zeit beim Kochen Schwefelwasserstoff unter gleichzeitigem Auftreten von Essigsäure, was seinen Grund in dem weiteren Einwirken des Wasserstoff's auf die gebildete Thioglycolsäure zu haben schien, wie denn auch die Thioglycolsäure und viele ihrer Salze sich durch Kochen unter Auftreten von Schwefel-

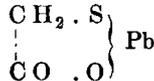
1) Zeitschrift für Chemie 1870, 291.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie 119, 153.

3) Zeitschrift für Chemie 1862, 632.

4) Annalen der Chemie und Pharmacie 124, 43.

wasserstoff zersetzen¹⁾. Das Kochen wurde deshalb ausgesetzt, der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und nach dem vollständigen Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff im Wasserbade verdunstet. Es restirte ein saurer Syrup, der in Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisirt wurde, um dadurch auch die Phosphor- und phosphorige Säure zu entfernen. Die filtrirte Lösung dieses Bariumsalzes zeigte die charakteristischen Reactionen der Thioglycolsäure. Mit Silbernitrat entstand ein weisser, am Licht sich rasch verändernder und beim Kochen unter Bildung von Schwefelsilber sich schwärzender Niederschlag. Mit neutralem Bleiacetat erhielt ich eine weisse in vielem Wasser unlösliche Fällung des Bleisalzes. Letzteres schien am geeignetsten zur Reindarstellung. Es wurde deshalb die Lösung mit neutralem Bleiacetate ausgefällt und der Niederschlag nach dem sorgfältigen Auswaschen bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab 69.5 pCt. Blei. Die Formel



verlangt 69.7 pCt. Die Verbindung kann demnach als ein Bleisalz der Thioglycolsäure angesehen werden, aber es erscheinen hier beide Atome Wasserstoff durch Metalle vertretbar, was Carius, meines Wissens, bei der von ihm dargestellten Thioglycolsäure nicht beobachtet hat.

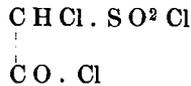
Um auch die Natur des Chlorides der Essigschwefelsäure, von welchem C. Vogt keinerlei Angaben macht, kennen zu lernen, befreite ich das aus denselben Mengenverhältnissen von essigschwefelsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid, wie beim ersten Male, erhaltene Produkt durch Rectificiren und Fractioniren im Vacuum von den Phosphorverbindungen. Ich erhielt eine wasserhelle, farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die im Bunsen'schen Vacuum bei einem Quecksilberstande von 645^{mm} zwischen 130 und 135° überdestillirte. Die auftretende Salzsäure und das Entstehen von Phosphortrichlorid liessen eine gleichzeitig stattgefundene substituierende Wirkung des Phosphorpentachlorides vermuthen, wie das Hr. Prof. Kekulé zuerst bei Gelegenheit der Einwirkung desselben auf Salicylsäure beobachtet hat²⁾. Die Analyse rechtfertigte diese Voraussetzung. Es wurden folgende analytische Daten gewonnen:

	I.	II.
C	11.28	10.90
H	0.43	0.53
Cl	50.62	—
S	15.05	—

1) Annalen d. Chemie u. Pharm. 124, S. 51. Jahresbericht der Chemie 15, 294

2) Jahresbericht der Chemie 13. 293.

Diese Zahlen sprechen für die Formel:



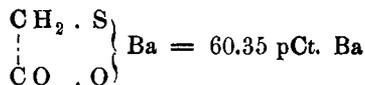
Für diese berechnet sich:

C	11.35
H	0.47
Cl	50.35
S	15.13
O	22.70
<hr/>	
	100.00

Eine andere Menge auf dieselbe Weise dargestellt, jedoch einmal mehr rectificirt, zeigte nach dieser letzten Rectification einen etwas höheren Chlorgehalt:

I.	II.
C 10.36	—
H 0.52	—
Cl 52.32	51.58
S 14.24	—

Als die reine Verbindung mit Zinn und Salzsäure zusammengebracht wurde, war die Reaktion bei weitem nicht so heftig, als vorher in Gegenwart der Phosphorverbindungen. Ich stellte diesmal das Bariumsalz der Thioglycolsäure dar, welches nur schwierig in mikroskopischen den Wandungen des Gefässes anhaftenden Krystallen sich ausscheidet. Die Analyse (60,65 pCt. Barium) spricht ihm ebenfalls die Formel zu:



Merkwürdig ist das Verhalten des von mir dargestellten Chlorides zu Wasser. Bringt man es mit demselben zusammen, so erwärmt es sich, es entwickelt sich reine Kohlensäure, die Substanz löst sich zum grösseren Theile auf, und es bleibt schliesslich ein weisser in Wasser unlöslicher, durch das Eingreifen desselben aufgelockerter Körper zurück, der ganz das Verhalten und die Eigenschaften des von Kolbe (Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II, S. 758) beschriebenen Trichlormethylsulfonchlorid's: $\text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ zeigt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und wird aus ersterem durch Wasser wieder gefällt. Trocken ist er campherartig leicht flüchtig und lässt sich sublimiren. Der Schmelzpunkt wurde bei 137° gefunden. Der Erstarrungspunkt zwischen 135 und 136° . (Kolbe's Verbindung schmilzt bei 135°). Auch die Analyse spricht für die Identität der beiden:

gefunden:

Cl 65.12

S 14.87

berechnet für die Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$:

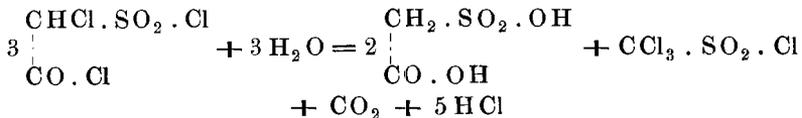
Cl 65.13

S 14.67

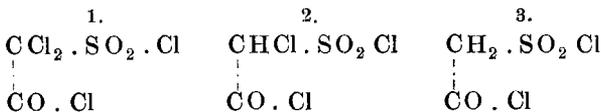
Das Wasser, welches diese Reaktion hervorgebracht, gab mit Bariumcarbonat neutralisirt, beim Verdampfen mikroskopische dem essigschwefelsauren Baryt ähnliche Krystalle, als welche sie sich auch durch die Analyse auswiesen. Es wurde an Barium in ihnen gefunden

I.	II.
49.67 pCt.	49.85 pCt.
Theorie: 49.81 pCt.	

Um einigermaßen einen Einblick in diese Zersetzung des Chlorides mit Wasser zu gewinnen, bestimmte ich auch die Kohlensäure. 0.612 Grm. entwickelten 0.0425 CO_2 , welche Zahlen annähernd dafür sprechen, dass der sechste Theil des Kohlenstoffs als CO_2 entweicht. Die vorliegenden Thatsachen lassen noch nicht zu, diese Zersetzung mit Sicherheit zu deuten. Betrachtet man die von mir dargestellte Verbindung als eine einheitliche Substanz, wofür der einigermaßen constante Siedepunkt und die Analyse stimmen, so lässt sich die Umsetzung durch folgende empirische Gleichung ausdrücken:



Vielleicht ist indess die von mir untersuchte Substanz trotz des anscheinend constanten Siedepunktes, und obgleich die Analyse Zahlen für die aufgestellte Formel liefert, nur ein Gemenge der drei möglichen Produkte:



Dann lässt sich die Zersetzung vielleicht so deuten, dass das ganz gechlorte Produkt (1) unter dem Einflusse eines Molekül's Wasser so zerfällt, dass Trichlormethylsulfonchlorid, Kohlensäure und nascirender Wasserstoff (2 Atome) entstehen, und durch den Einfluss der letzteren aus Nr. 2 HCl und das nicht substituirte normale Chlorid (Nr. 3) entstehe, welches letztere dann mit einer weiteren Menge Wassers Essigschwefelsäure regenerirt.

Es war schliesslich noch von Interesse zu versuchen, ob nicht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigschwefelsaures

Natrium das normale nicht substituirte Chlorid zu erhalten sei. Die Reaction verlief jedoch nicht in der gewünschten Richtung; es schien sich vielmehr ein Anhydrid gebildet zu haben. Ich habe indess diesen Gegenstand bis jetzt nicht weiter verfolgt¹⁾.

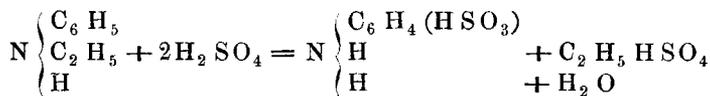
190. Henry E. Armstrong: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf substituirte Aniline.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der *London Institution*.)

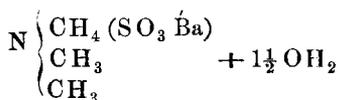
(Eingegangen am 20. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bezugnehmend auf eine in der vorletzten Nummer dieser Berichte (VI, S. 344) veröffentlichte vorläufige Mittheilung des Herrn Georg A. Smyth über die Sulfosäuren der Methylaniline möchten vielleicht folgende Bemerkungen einiges Interesse beanspruchen.

Schon vor zwei Jahren habe ich Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylanilin veranlasst. Es wurde gerade wie bei der Darstellung der Sulfanilsäure verfahren und zu drei Theilen rauchender Schwefelsäure tropfenweise zwei Theile Aethylanilin zugesetzt und darauf das Ganze erwärmt bis Schwefelsäure andauernd entwickelt wurde. Nach dem Abkühlen trug man die Reactionsmasse in Wasser ein, wobei sich Krystalle abschieden, deren Menge nach längerem Stehen sich schwer vermehrte. Nach gehöriger Reinigung ergaben sich diese bald als die reine Sulfanilsäure zu erkennen, und da die bei der Einwirkung auftretenden Gase sich unabsorbirt durch Brom leiten liessen, mithin kein Aethylen entstanden war, hatte sich also die Reaction nach etwa folgender Gleichung vollzogen:



Kurz vor dem Erscheinen obengenannter Mittheilungen hatte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Prevost ähnliche Versuche mit dem Dimethylanilin, welches wir dem Hrn. Spiller verdanken, angestellt. Wir erhielten dabei ein Barytsalz, welches sich aus der heissgesättigten wässerigen Lösung in schönen weissen, seidenglänzenden Nadeln auschied, und welches bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel



gut übereinstimmten. Der Versuch hat ergeben: in dem lufttrocknen

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie 163, 280.