

für die Gesellschaft mit der gleichzeitigen Bitte um Austausch der Veröffentlichungen übergeben worden sei. Der Vorsitzende drückt Namens der Gesellschaft den Dank für den Gruss und den Wunsch für das Gedeihen der neuen Gesellschaft aus, und zweifelt nicht, dass der Vorstand der Aufforderung des amerikanischen Vereins zum Austausch gern entsprechen werde.

Mittheilungen.

349. Paul Behrend: Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole.

(Mittheilung aus dem leipziger physikalisch-chemischen Laboratorium des Hrn. Wiedemann.)

(Eingegangen am 13. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Unter den zahlreichen, im hiesigen Laboratorium auf Anregung des Hrn. Keil ausgeführten Untersuchungen zur Feststellung der Analogien des Carbonylchlorides COCl_2 mit Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 habe ich mir selbst das Studium der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole zur Aufgabe gemacht und erlaube ich mir in Nachstehendem die bisher erhaltenen Resultate der Gesellschaft mitzutheilen.

I. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol.

Lässt man Alkohol (1 Mol.) zu stark abgekühltem Sulfurylchlorid (1 Mol.) tropfen, so bemerkt man eine lebhafte Reaction unter Entweichen von Chlorwasserstoff. Nachdem die Reaction durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt war, wurde das Einwirkungsprodukt, eine schwere, ölige, schwach gelbliche Flüssigkeit in Eiswasser gegossen, um die noch anhängende Salzsäure, etwa noch unzersetztes Chlorid oder überschüssigen Alkohol fortzunehmen und schliesslich über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Das so erhaltene, wasserhelle Oel besitzt einen äusserst heftigen, zu Thränen reizenden Geruch, und charakterisirt sich schon dadurch als das erwartete Chlorid der Aetherschwefelsäure.¹⁾

Die Analyse bestätigte diese Vermuthung.

0.4220 Gr. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.2615 Gr. CO_2 und 0.1430 Gr. H_2O .

¹⁾ Kuhlmann, Annalen der Chem. u. Pharm. 33, 108.
v. Purgold, Annalen der Chem. u. Pharm. 149, 124.
Derselbe, Diese Berichte VI, 502.

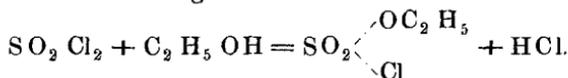
Chlor- und Schwefelbestimmungen wurden nach den Carius'schen Methoden im Einschmelzrohre vorgenommen:

0.4670 Gr. Substanz lieferten 0.4646 Gr. Ag Cl
 0.6650 Gr. - - - 1.0685 - Ba SO₄.

Diese Resultate ergaben:

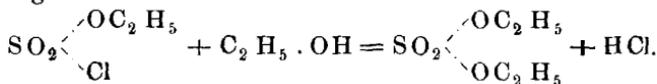
	gefunden	berechnet für SO ₂ $\begin{cases} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{cases}$
S	22.06	22.14
O ₃	—	32.12
C ₂	16.89	16.61
H ₅	3.76	3.36
Cl	24.61	24.57.

Es geht demnach die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol nach der Gleichung vor sich:



Lässt man umgekehrt das Sulfurylchlorid zum Alkohol tropfen, wird also dem Sulfurylchlorid stets ein Ueberschuss von Alkohol zur Reaction dargeboten, so entsteht neben dem eben erwähnten Chlorid auch der neutrale Schwefelsäureäther SO₂ $\begin{cases} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ und ausserdem entweicht Chloräthyl, entstanden durch die Einwirkung der Salzsäure auf den überschüssigen Alkohol.

Das reine Aethylschwefelsäurechlorid vereint sich hierbei wieder unter Abspaltung von Salzsäure, mit einem weiteren Molekül Alkohol und bildet damit den neutralen Schwefelsäureäther¹⁾ nach der Gleichung:



Dieser Aether wurde sowohl an seinen physikalischen Eigenschaften als auch durch die Analyse seiner Zersetzungsprodukte mit Wasser, mit dem er in Aetherschwefelsäure und Alkohol zerfällt, erkannt. Die wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, auf dem Wasserbade eingeeengt und die sich ausscheidenden Krystalle analysirt:

0.5840 Gr. Substanz lieferten mit H₂SO₄ eingedampft,
 0.3205 Gr. Ba SO₄ entsprechend 32.26 pCt. Ba.

Die Formel (SO₄ C₂ H₅)₂ Ba + 2 H₂ O verlangt 32.39 pCt. Ba. Das Aethylschwefelsäurechlorid zersetzt sich beim Schütteln mit

¹⁾ Mazurowska: Journal für pract. Chem. [2] 13, 158.

Wasser allmählich in Aethylschwefelsäure und Salzsäure. Die wässrige Zersetzungsflüssigkeit wurde genau mit kohlen saurem Kali neutralisirt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das aus der alkoholischen Lösung krystallisirende Salz ergab:

0.3095 Gr. Substanz lieferten 0.1635 Gr. $K_2 SO_4$ entsprechend
 23.71 pCt. K. $SO_2 \begin{cases} \nearrow OC_2 H_5 \\ \searrow OK \end{cases}$ verlangt 23.83 pCt. K.

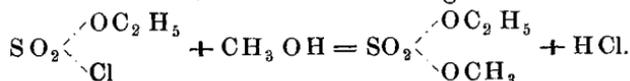
Der in Alkohol unlösliche Theil bestand wesentlich aus Chlorkalium mit geringen Beimengungen von schwefelsaurem Kali, entstanden durch theilweise Zersetzung der Aetherschwefelsäure.

In analoger Weise ist es mir gelungen, einen gemischten Aether $SO_2 \begin{cases} \nearrow OC_2 H_5 \\ \searrow OCH_3 \end{cases}$ durch Einwirkung von Methylalkohol auf Aethylschwefelsäurechlorid darzustellen. Es ist dies eine schwach gelbliche, sich aber durch Erhitzen leicht dunkler färbende, völlig neutrale Flüssigkeit, die bei der Analyse nachstehende Resultate ergab:

0.2912 Gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.2730 Gr. CO_2 und 0.1565 Gr. $H_2 O$, dieses ergibt:

	gefunden	berechnet für $SO_2 \begin{cases} \nearrow OC_2 H_5 \\ \searrow OCH_3 \end{cases}$
C	25.55	25.71
H	5.96	5.71

Der Prozess verläuft also nach der Gleichung:



Mit Wasser zerfällt dieser Aether augenblicklich in eine stark saure Flüssigkeit, die mit kohlen saurem Baryt neutralisirt und eingedampft, Krystalle von äthylschwefelsaurem Baryt hinterliess wie folgende Analysen zeigen:

a) 0.3885 Gr. Substanz ergaben mit Schwefelsäure eingedampft 0.2155 Gr. $Ba SO_4$ entsprechend 32.60 pCt. Ba und b) 0.4275 Gr. ergaben 0.2360 Gr. $Ba SO_4$ entsprechend 32.45 pCt. Ba.

Die Formel $(SO_4 C_2 H_5)_2 Ba + 2 H_2 O$ verlangt: 32.39 pCt. Ba. Der Aether zerfällt also mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol.

II. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Methylalkohol.

In analoger Weise, nur noch weit heftiger, verläuft die Reaction des Sulfurylchlorides auf Methylalkohol, so dass man für möglichst gute Abkühlung bei dem Versuche zu sorgen hat. Das Einwirkungs-

produkt, ein in seinen physikalischen Eigenschaften dem Aethylschwefelsäurechlorid sehr ähnlicher Körper, zeichnet sich von diesem nur durch grössere Beweglichkeit und leichtere Zersetzbarkeit durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus. Auf dieselbe Weise wie das Aethylschwefelsäurechlorid gereinigt und getrocknet ergab er bei der Analyse folgende Zahlen:

0.6270 Gr. lieferten bei der Verbrennung 0.2190 Gr. CO_2 und 0.1300 Gr. H_2O

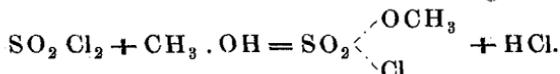
0.7385 Gr. lieferten 0.8156 Gr. Ag Cl .

0.4170 Gr. - 0.7438 Gr. Ba SO_4 .

Es ergibt sich hieraus;

	gefunden	berechnet für $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{Cl} \end{cases}$
S	24.50 pCt.	24.52 pCt.
O_3	—	36.80
C	9.52	9.20
H_3	2.29	2.23
Cl	27.26	27.20

Die Reaction verläuft auch in diesem Falle folgendermassen:



Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf dieses Methylschwefelsäurechlorid erhält man einen, dem unter I. erwähnten gleich zusammengesetzten, neutralen gemischten Aether $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ wie folgende Analyse ergibt:

0.3740 Gr. Substanz lieferten 0.3505 Gr. CO_2 und 0.2005 Gr. H_2O . Es entsprechen diese Zahlen:

	gefunden	berechnet für $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$
C	25.56	25.71
H	5.95	5.71.

Die naheliegende Annahme, dass dieser Aether durch Wasser in Methylschwefelsäure und Methylalkohol zerfallen würde, erwies sich als irrthümlich, wie aus nachstehenden Analysen des Baryt- und des Kalisalzes der bei Einwirkung des Wassers auf den Aether erhaltenen Säure ersichtlich ist.

0.4005 Gr. des Barytsalzes ergaben 0.2205 Gr. Ba SO_4 entsprechend 32.37 pCt. Ba, während $(\text{SO}_4 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ 32.39 pCt. Ba verlangt.

0,4090 Gr. des Kalisalzes ergaben 0,2170 K_2SO_4 oder 23,82 pCt. K
 0,4590 Gr. - - - 0,2420 K_2SO_4 - 23,67 pCt. K.

während SO_2 $\left\{ \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OK \end{array} \right.$ 23,83 pCt. K verlangt.

Es zerfällt also auch dieser Aether in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol, so dass wir es hier augenscheinlich nicht mit isomeren sondern mit identischen Körpern zu thun haben. Auch in ihren physikalischen Eigenschaften war ein Unterschied zwischen beiden Körpern nicht wahrzunehmen.

III. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Butylalkohol.

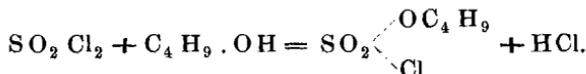
Das Butylschwefelsäurechlorid, auf analoge Weise aus Sulfurylchlorid und Butylalkohol dargestellt, zeigt in seinen Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten von den beiden bis jetzt erwähnten Chloriden. Es zersetzt sich nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem es allmählig zu einer dunkelbraunen, klebrigen Masse verharzt; beim Erwärmen auf circa 80^0 geht diese Zersetzung mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich. Frisch dargestellt ist das Butylschwefelsäurechlorid eine wasserhelle Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,2910 Gr. lieferten 0,3005 Gr. CO_2 und 0,1415 Gr. H_2O entsprechend:

	gefunden	berechnet für SO_2 $\left\{ \begin{array}{l} OC_4H_9 \\ Cl \end{array} \right.$
C	28,15	27,83
H	5,39	5,22

Der Prozess verläuft also:



IV. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzylalkohol.

Lässt man Benzylalkohol zu Sulfurylchlorid tropfen, so entweicht unter mässig heftiger Reaction Salzsäure und es resultirt eine stechend riechende Flüssigkeit, die aber eine noch weit grössere Zersetzbarkeit zeigt, als das Butylschwefelsäurechlorid. Es ist mir trotz mannichfacher Versuche nicht gelungen, das Benzylschwefelsäurechlorid rein zu erhalten, da es sofort nach seiner Bildung zu einer dunkeln Masse verharzt, die zu Analysen in keiner Weise verwendbar erschien. Trotzdem unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf Sulfurylchlorid ein den oben mitgetheilten Chloriden entsprechend zusammengesetzter Körper in der That entsteht.

Leipzig, 10. August 1876.