

des Schwefelsäuremonochlorhydrins (neben Schwefelsäure) sich bildenden Dichlorids ihre Entstehung verdanken, muss dieselben vielmehr als unmittelbare Reaktionsprodukte auffassen.

Es lag ausserhalb unseres Planes, den Mechanismus der bei der Bildung des Schwefelsäurechlorids nach der Methode von Behrend stattfindenden Reaction durch weitere Versuche festzustellen; immerhin glaubten wir die gelegentlich von uns gemachten auf diese Frage bezüglichen Beobachtungen der Gesellschaft nicht vorenthalten zu sollen.

Für die eifrige Unterstützung, die uns der Hr. Stud. chem. R. Lüders bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen, sprechen wir demselben auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

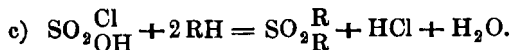
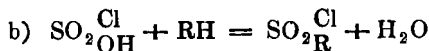
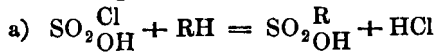
543. H. Beckurts u. R. Otto: Zur Kenntniss der Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. F. Tiemann.)

K. Knapp ¹⁾ erhielt aus Benzol bei Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin Sulfobenzid und Benzolsulfonchlorür neben geringen Mengen von Benzolsulfonsäure. Armstrong ²⁾ erweiterte die Kenntniss der Reactionen des Chlorhydrins dadurch, dass er sein Verhalten gegen Brombenzol, Nitrobenzol, Naphtalin u. a. m. studirte. Er beobachtete nur die Bildung von Sulfonsäuren, während Sulfone und Sulfonchloride entweder gar nicht, oder nur in so untergeordneten Mengen auftraten, dass Armstrong zu dem Schlusse kommt, „die so zu sagen normale Reaction des Chlorhydrins bestehe in der Bildung von Sulfonsäuren“. Eine später von Pike ³⁾ angekündigte Untersuchung, welche eruiiren sollte, welche von den der Theorie nach möglichen Reactionen bei Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf organische Verbindungen unter Umständen stattfänden, scheint nicht vollendet worden zu sein. Marjan Orłowsky ⁴⁾ erhielt aus Aethylalkohol und Phenol vermittelt des Chlorhydrins resp. den wahren Aethyläther und Phenoläther der Schwefelsäure.

Die denkbaren Reactionen, die bei der Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Kohlenwasserstoffe vor sich gehen können, lassen sich in folgenden Gleichungen darstellen:



¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1869, 41.

²⁾ Ebend. VII, 1024.

³⁾ Diese Berichte IV, 356.

⁴⁾ Ebend. VIII, 332.

Wir haben nun zunächst zu entscheiden versucht, welche von diesen Reactionen bedingungsweise Geltung hat, und ob sie unter Umständen neben einander verlaufen können.

I. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Toluol.

Versuch 1. Zu einem Molekül Toluol (30 g) wurde tropfenweise ein Molekül Chlorhydrin (38 g) hinzugefügt. Die Einwirkung war eine sehr heftige; es entwichen Ströme von Salzsäure, und es erhitzte sich das Gemisch sehr stark. Nachdem wir die ganze Menge des Chlorids eingetragen hatten, war eine dunkle, syrupdicke Masse entstanden, welche noch eine geringe Menge ausser Reaction gebliebenen Chlorhydrins enthielt. Sie wurde langsam in kaltes Wasser gegossen, und das darin Unlösliche abfiltrirt. Das Filtrat repräsentirte im Wesentlichen eine wässrige Lösung von Paratoluolsulfonsäure, welche beim Eindampfen der Lösung als krystallinische Masse (neben etwas aus dem Chlorhydrin entstandener Schwefelsäure) zurückblieb. Das aus ihr dargestellte Natriumsalz enthielt 1 Mol. Wasser und 11.85 pCt. Natrium. Toluolsulfonsaures Natrium verlangt 11.79 pCt. Natrium. Das aus diesem Salze dargestellte Chloranhydrid schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 84° und lieferte ein bei 137° schmelzendes Amid. Eine isomere Toluolsulfonsäure entsteht also nicht oder doch nur in so geringer Menge, dass ihr Nachweis bei der in Arbeit genommenen Menge von Toluol nicht möglich war. Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproduktes roch schwach nach Toluolsulfonchlorid und löste sich nur zum geringsten Theile in heissem, wässrigem Ammoniak auf. Die ammoniakalische Lösung lieferte ungefähr 0.5 g eines Amides, welches nach dem Reinigen bei 137° schmolz, also Paratoluolsulfonamid war. Das in Ammoniak Unlösliche, dessen Menge 7 g betrug, bestand aus Sulfotoluid. Aus Weingeist umkrystallisirt, zeigte es die Krystallform und den Schmelzpunkt (158°) des bekannten aus SO_3 und Toluol, sowie aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol durch Einwirkung von P_2O_5 und aus Paratoluolsulfonchlorid und demselben Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Al_2Cl_6 sich bildenden Sulfotoluids¹⁾. Bei der Zersetzung waren somit Paratoluolsulfonsäure, Paratoluolsulfonchlorid und Sulfotoluid entstanden, und da letzteres sich bei Einwirkung von 2 Mol. Toluol auf 1 Mol. Chlorhydrin (Gleichung c) bildet, bei dem Versuche aber gleiche Mol. der Körper angewandt waren, so musste begreiflich ein Theil des Chlorhydrins ausser Reaction bleiben. Aus dem Auftreten der Toluolsulfonsäure als Hauptreactionsprodukt konnte gefolgert werden, dass die stattgehabte Zersetzung im Wesentlichen auf einem Austausche von Chlor gegen C_7H_7 (Gleichung a) beruhe. Bei der Leich-

¹⁾ Diese Berichte XI, 472.

tigkeit jedoch, mit welcher das Sulfotoluolchlorür in höherer Temperatur durch Wasser in Sulfotoluolsäure übergeführt wird, und da die Bildung von Sulfotoluol darauf hindeutet, dass auch die OH-Gruppe des Chlorhydrins eines Austausches gegen C_7H_7 nicht unfähig ist, musste in Erwägung gezogen werden, ob nicht neben der die Bildung von Sulfotoluolsäure bedingenden Zersetzung als wesentliche Reaction ein Austausch von OH gegen C_7H_7 im Sinne der Gleichung b stattgefunden, das dabei gleichzeitig gebildete Wasser aber das Chloranhydrid sofort fast vollständig in Sulfonsäure verwandelt haben konnte, wonach dann diese Säure bei der Reaction nur zum Theil unmittelbar, d. h. der Gleichung a entsprechend entstand. Auch war es möglich, dass jenes Wasser zersetzend auf das Chlorhydrin und so indirect — durch Erzeugung von Schwefelsäure — vermehrend auf die Bildung von Sulfonsäure eingewirkt hatte. Alles dieses veranlasste uns, die Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Toluol bei Gegenwart eines wasserentziehenden Agens zu untersuchen, um zu entscheiden, ob unter diesen Umständen eine entsprechend grössere Menge von Sulfotoluolchlorür gebildet werde.

Versuch 2. Wir mischten 20 g Toluol (1 Mol.) mit 31 g Phosphorsäureanhydrid (1 Mol.) und fügten langsam 25 g Sulfuryloxychlorid (1 Mol.) hinzu. Das unter reichlicher Salzsäureentwicklung und bedeutender Temperaturerhöhung entstandene Reactionsprodukt wurde, wie oben angegeben, verarbeitet. Der in Wasser unlösliche Theil desselben bestand grösstentheils aus Paratoluolsulfonchlorid, er lieferte 10 g reines Paratoluolsulfonamid, der in Wasser lösliche, aus Toluolsulfonsäure bestehende, 10 g reines Paratoluolsulfonchlorid. Ausserdem war Sulfotoluol in einer dem ersten Versuche ungefähr entsprechenden Menge entstanden. Hiernach glauben wir annehmen zu dürfen, dass bei der Einwirkung gleicher Mol. Monochlorhydrin und Toluol auf einander die durch die Gleichungen a und b gekennzeichneten Reactionen neben einander und gleichwerthig verlaufen, dass aber die Bildung von Sulfotoluol (Gleichung c) auf einer untergeordneteren Reaction beruht.

Versuch 3. Dass unter veränderten Versuchsbedingungen keine reichlichere Menge von Sulfotoluol entsteht, haben wir durch einen letzten Versuch, wobei wir auf 1 Mol. Chlorhydrin 2 Mol. Toluol einwirken liessen (Gleichung c), festgestellt. Aus 20 g Toluol und der entsprechenden Menge Chlorhydrin erhielten wir nur 3—4 g Sulfotoluol. Ebenso resultirte keine grössere Ausbeute an Sulfotoluol, als wir unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei Gegenwart von Al_2Cl_6 operirten.

II. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Xylol.

Bei Einwirkung gleicher Mol. Isoxylol¹⁾ und Chlorhydrin auf einander, wurde neben einer kleinen Menge eines braunen, harzigen Körpers — vermuthlich Sulfoxylid — als hauptsächlichstes Reactionsprodukt eine Xylolsulfonsäure erhalten, welche, da deren Amid bei 137° schmolz, offenbar mit der von O. Jacobsen²⁾ als „erste Metaxylolsulfonsäure“ bezeichneten Säure identisch ist. Ausser dieser Säure wurde, aber in weit geringerer Menge, deren Chloranhydrid (wiederum identificirt vermittelt des Amids) erhalten. Die zweite bekannte Metaxylolsulfonsäure war unter den Zersetzungsprodukten nicht nachzuweisen, wobei allerdings zu bemerken ist, dass nur mit 30 g Xylol gearbeitet wurde.

III. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Monochlorbenzol.

Bei Einwirkung gleicher Mol. der Verbindungen auf einander wurden in grössester Menge Chlorbenzolsulfonsäure, geringere Mengen Dichlorsulfobenzid und noch geringere von Chlorbenzolsulfonchlorür erhalten. Das Chlorid aus der bei dem Versuche entstandenen Chlorbenzolsulfonsäure, sowie das direct erhaltene Chlorid schmolzen bei 55°, der Schmelzpunkt des daraus dargestellten Amids lag bei 142°. Hiernach ist die Chlorsulfonsäure mit der von Hutchings³⁾ entdeckten und von Otto und Brunner⁴⁾, sowie von Glutz⁵⁾ näher untersuchten Modification, welche nach den Untersuchungen von Oppenheim⁶⁾ der Parareihe angehört, identisch.

Das Dichlorsulfobenzid: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array} \right\} \text{SO}_2$ bildete weisse Blättchen und Nadeln, die in Wasser unlöslich, sich wenig in kaltem, leichter in heissem Weingeist auflösten. Dichlorsulfobenzide sind schon mehrere beschrieben. Aus dem nach den Angaben von Gericke⁷⁾ bei Einwirkung von Chlor aus dem Sulfobenzid entstehenden Tetrachloradditionsprodukte soll sich bei Behandlung mit alkoholischem Kali ein bei 152° schmelzendes Dichlorsulfobenzid bilden. Durch Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid bei Gegenwart von Jod entsteht nach Otto

1) Aus käuflichem Steinkohlentheerxylol durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure dargestellt (vergl. A. Brückner, diese Berichte IX, 405.)

2) Vorläufige Notiz über Derivate der Xylole, diese Berichte X, 1014.

3) Jahresbericht d. Chem. 1857, 450.

4) Nicht Brummer, wie in der Originalabhandlung und auch in anderen Journalen irrthümlich steht. Ann. Chem. Pharm. 143, 100 und 145, 326.

5) Ebend. 143, 181.

6) Zeitschr. f. Chemie 1868, 722.

7) Ann. Chem. Pharm. 98, 389; 100, 207. Vergl. die entgegenstehenden Angaben von Otto u. Ostrop. Ebend. 141, 93 und Otto und Gruber ebend. 149, 174.

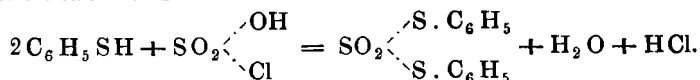
und Gruber¹⁾ ein Dichlorderivat, welches ein dickliches, über 350° siedendes Oel bildet, und durch Einwirkung von SO₃ auf Monochlorbenzol erhielt Otto²⁾ ein Chlorsulfobenzid, welches lange, biegsame Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 140 — 141° lag, bildete. Mit dieser Verbindung ist vermuthlich die bei Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Chlorbenzol entstehende, deren Schmelzpunkt wir bei 147° fanden, identisch.

IV. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Monobrombenzol.

Als Reactionsprodukte bei Einwirkung gleicher Mol. der Verbindungen resultirten, ausser Dibromsulfobenzid, als wesentliches Zerzeugungsprodukt: Brombenzolsulfonsäure und in geringster Menge deren Chlorid³⁾. Die Säure blieb beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als harte, krystallinische Masse zurück; ihr Kaliumsalz bildete wasserfreie, solide, rhombische Tafeln; das aus demselben dargestellte Chlorid krystallisirte aus Aether in durchsichtigen, dem Axinit ähnlichen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 75° lag, und das daraus, wie aus dem direct bei der Reaction entstandenen Chloride, dargestellte Amid schmolz bei 161 — 162°. Hiernach gehört die fragliche Säure der Parareihe an und ist identisch mit der zuerst von Couper⁴⁾ durch Lösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure dargestellten und zuletzt von Goslich⁵⁾ ausführlich untersuchten Verbindung. Das bei dem Versuche entstandene Dibromsulfobenzid, dessen Menge aus 16 g Brombenzol ungefähr 6 g betrug, krystallisirte aus heissem Weingeist, worin es schwer löslich war, in langen, spießigen Nadeln. Es schmilzt bei 172° und siedet bei höherer Temperatur unzersetzt.

V. Schwefelsäuremonochlorhydrin und Thiophenol.

Da M. Orłowsky⁶⁾ aus Phenol (2 Mol.) und dem Chlorhydrin (1 Mol.) den wahren Phenoläther der Schwefelsäure erhielt, so konnte aus Thiophenol unter denselben Umständen der Thiophenoläther der Schwefelsäure entstehen:



Die Reaction verläuft jedoch in einem ganz anderen Sinne. Es bilden sich nämlich Phenyldisulfid, schweflige Säure, Wasser und Salzsäure der folgenden Gleichung gemäss:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. a. a. O.

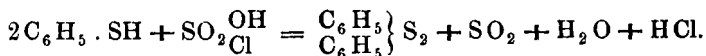
²⁾ Ebend. 145, 28.

³⁾ Vergl. auch die etwas abweichenden Angaben von Armstrong über die Reaction. Diese Berichte a. a. O.

⁴⁾ Ann Chem. Pharm. 104, 226.

⁵⁾ Diese Berichte VIII, 352.

⁶⁾ A. a. O.



Angewandt wurden 22 g Thiophenol, und zu demselben langsam 11.6 g Chlorhydrin getropft. Das Phenyldisulfid wurde an seinem Schmelzpunkte und seinem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff erkannt. — Bei Einwirkung von gleichen Mol. Thiophenol und Chlorhydrin verläuft die Reaction wesentlich anders. Mit der Feststellung der dabei entstehenden Verbindungen sind wir noch beschäftigt.

VI. Schwefelsäuremonochlorhydrin und p-Toluolsulfhydrat.

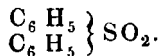
Der Process vollzieht sich analog dem bei Einwirkung von 1 Mol. Oxychlorid auf 2 Mol. Thiophenol stattfindenden; neben Salzsäure, Wasser und SO_2 resultirte bei 43° schmelzendes Paratoluoldisulfid. Weitere Versuche, welche namentlich den Zweck haben, die Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins und Sulfurylchlorids auf die schwefelhaltigen Derivate des Benzols und Toluols kennen zu lehren, behalten wir uns vor.

544. H. Beckurts u. R. Otto: Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydrinen der Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen vermittelt Chloraluminium.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Nachdem die HH. Friedel und Crafts gefunden hatten, dass beim Zusammentreffen eines Kohlenwasserstoffs mit dem Chloride eines Alkohols oder einer Säure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich Salzsäure abgespalten und die beiden Reste zusammentreten, haben wir der Gesellschaft kurz mitgetheilt, dass diese interessante Reaction sich auch zur Synthese von Sulfonen verwerthen lässt¹⁾ und berichten nun in Folgendem ausführlicher über die Resultate unserer bezüglichen Arbeit.

I. Sulfobenzid



Ein Gemisch von 40 g Sulfobenzolchlorür und 22 g Benzol wurde nach und nach in kleinen Portionen mit Aluminiumchlorid versetzt. Unter Abspaltung von Salzsäure und schwacher Wärmeentwicklung färbte sich die Mischung dunkel. Die in ihrem späteren Verlaufe durch die Wärme der Dampfapparatplatte unterstützte Reaction war beendet, als

¹⁾ Diese Berichte XI, 472.