

Stickstoff, welcher sich beim Glühen mit Natronkalk als Ammoniak entwickelte, und der Gehalt an Schwefel durch die Salpeter-Pottasche-Schmelze nachgewiesen.

Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den geschlorten Benzylmalonsäureester bei höherer Temperatur hat bisher kein der Analyse unterwerfbares Präparat ergeben. Nach 6stündigem Erhitzen auf 100° war noch keine Ausscheidung von Salmiak in dem geschlossenen Rohre bemerkbar. Das Mengenverhältniss war immer so gewählt, dass auf 1 Gewichtstheil Ester das 12fache von dem in der Kälte mit Ammoniakgas gesättigten, absoluten Alkohol kam.

Nach 8stündigem Erhitzen auf 150° hatte sich die farblose Mischung schwachroth gefärbt, auch war die Ausscheidung von Krystallen bemerkbar. Da sich die Menge derselben beim weiteren Erhitzen nicht zu vermehren schien, wurde die Röhre geöffnet. Druck war keiner vorhanden. Die stark nach Ammoniak riechende, rothgefärbte Lösung wurde abfiltrirt, der krystallinische Rückstand mit Wasser gelöst und als Chlorammonium erkannt. Demnach gelingt es bei hoher Temperatur, das Chloratom durch Ammoniak zu eliminiren und höchst wahrscheinlich durch den Amidrest zu ersetzen, was im

einfachsten Falle das Amidobenzylmalonylamid,
$$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array}$$

ergeben würde. Es ist uns jedoch nicht gelungen, unter den Reaktionsprodukten diesen Körper oder Salze desselben zu isoliren.

Würzburg, Universitätslaboratorium.

218. K. Heumann und P. Köchlin: Bildung von Säurechloriden mittelst Chlorsulfosäure.

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn Chlorsulfosäure, ClSO_3H , mit Wasser zusammentrifft, wird Schwefelsäure und Chlorwasserstoff gebildet und es tritt also Chlor an die Stelle der im Wassermolekül anzunehmenden Hydroxylgruppe. Diese von Säurechloriden regelmässig bewirkte Reaktion liess erwarten, dass Chlorsulfosäure fähig ist auch in anderen Verbindungen Hydroxyl- resp. OK-Gruppen durch Chlor zu ersetzen und z. B. Wirkungen hervorzubringen, welche denjenigen des Phosphorpentachlorids analog sind. Es gelang in der That derartige Reaktionen zu verwirklichen.

Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , wird gewöhnlich durch Destillation eines innigen Gemenges aus Kaliumbichromat und Kochsalz mit rauchender Schwefelsäure dargestellt; da nun letztere in Berührung mit Kochsalz sofort Chlorsulfosäure erzeugen muss (aus Chlorwasserstoff und rauchender Schwefelsäure wird dieselbe bekanntlich dargestellt), so liess sich voraussagen, dass Chlorsulfosäure und Chromate direkt Chromylchlorid liefern würden. Wirklich veranlasst ein Tropfen Chlorsulfosäure, auf Kaliumbichromat, Bleichromat oder Chromsäureanhydrid gebracht, sofort heftige Entwicklung der charakteristischen rothen Dämpfe des Chromylchlorids.

Bei Anwendung etwas grösserer Materialmengen war es leicht das Chromylchlorid durch Destillation zu isoliren, aber stets blieb ein bedeutender Theil des Chroms in Form einer grünlichen Masse in der Retorte zurück. Die Identität des schon durch Farbe und Dampfbildung als Chromylchlorid charakterisirten Produktes wurde durch den Siedepunkt 117° und die bei der Zersetzung durch Wasser gebildeten Reaktionsprodukte festgestellt. Da bei Anwendung von Kaliumbichromat entsprechend der Gleichung $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{ClSO}_3\text{H} = 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ die Bildung von Pyroschwefelsäure zu erwarten war, welche vielleicht nachtheilig auf die Ausbeute an Chromylchlorid gewirkt haben konnte, so wurde normales Kaliumchromat und die der Gleichung $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{ClSO}_3\text{H} = \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KHSO}_4$ entsprechende Menge an Chlorsulfosäure angewandt, doch ergab sich auch hier, dass ein beträchtlicher Theil des Chroms als grünlichweisse, in Wasser unlösliche Masse in der Retorte zurückblieb. Ein direkter Versuch zeigte nun, dass Chromylchlorid mit Chlorsulfosäure zusammengebracht alsbald Zersetzung erleidet und eine in Wasser unlösliche Chromverbindung liefert. Dass bei der Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Chromate keine bessere Ausbeute an Chromylchlorid erzielt werden konnte, findet hierin wohl seine Begründung. Sehen wir von dieser weiteren Einwirkung der Chlorsulfosäure auf das gebildete Chromylchlorid ab, so lässt sich die Reaktion zwischen Chromaten und Chlorsulfosäure durch die zuletzt erwähnte Gleichung charakterisiren.

Die Bildung des Chromylchlorids aus den erwähnten Substanzen könnte die Ansicht herbeiführen, dass bei der gewöhnlichen Darstellungsweise jener Verbindung aus Kaliumbichromat, Chlornatrium und rauchender Schwefelsäure die Einwirkung der zunächst entstehenden Chlorsulfosäure auf das Bichromat als Ursache für das Auftreten des Chromylchlorids anzusehen sei, doch dürfen wir andererseits nicht übersehen, dass bei jener Reaktion auch gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure statt der rauchenden angewandt werden kann und doch Chromylchloridbildung wahrzunehmen ist, während Chlorsulfosäure zu ihrer Entstehung der rauchenden Schwefelsäure resp. ihres Anhydrids bedarf

Zur Bildung des Chromylchlorids ist folglich das Auftreten von Chlorsulfosäure als Zwischenprodukt nicht unbedingt nöthig und die Wirkung der Schwefelsäure besteht einfach in der Abscheidung von Chromsäureanhydrid einerseits und Chlorwasserstoff andererseits.

Ist diese Auffassung des Processes richtig, so wird trocknes Chromsäureanhydrid in Berührung mit trockenem Chlorwasserstoffgas direkt Chromylchlorid liefern müssen. Da wir in der Literatur keine hierauf bezügliche Nachricht fanden (Henry¹⁾ wandte gleichzeitig Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel an), wurde der Versuch angestellt und ergab in der That, dass beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über trocknes Chromsäureanhydrid sich letzteres unter starker Selbsterhitzung verflüssigt und in Chromylchlorid übergeht.

Die uns auch in der organischen Chemie öfters begegnende Thatsache, dass Säureanhydride durch Chlorwasserstoff in Säurechloride übergeführt werden, lässt sich also auch bei Chromsäureanhydrid beobachten.

Die Bildung organischer Säurechloride mittelst Chlorsulfosäure stösst auf einige Schwierigkeiten. Baumstark²⁾ erhielt aus Chlorsulfosäure und Essigsäure oder Buttersäure zwar Sulfoderivate aber keine Säurechloride und auch uns gelang es nicht bei Anwendung von entwässertem Natriumacetat die Bildung von Acetylchlorid nachzuweisen, dagegen konnte bei Einwirkung von Chlorsulfosäure (1 Molekül) auf Benzoësäure (1 Molekül) Benzoylchlorid, wenn auch in geringer Menge, gewonnen werden. Das erhaltene Destillat wurde als Benzoylchlorid erkannt, sowohl durch seinen Siedepunkt 199⁰, als auch durch den Schmelzpunkt 120⁰, der bei Wasserzusatz aus ihm abgeschiedenen Benzoësäure und demjenigen des mittelst concentrirtem Ammoniak hergestellten Amids (125⁰ Schmp.). Der in der Retorte gebliebene Rückstand lieferte nach der Behandlung mit Wasser, völliger Verjagung der Salzsäure durch Eindampfen und Neutralisiren mit Baryumcarbonat prismatische Krystalle, welche wahrscheinlich das Baryumsalz der Sulfobenzoësäure sind, die nach Oppenheim³⁾ beim Zusammenreffen von Benzoylchlorid mit Schwefelsäure gebildet wird. Da im vorliegenden Fall der Gleichung $C_6H_5 \cdot COOH + ClSO_2OH = C_6H_5 \cdot COCl + H_2SO_4$ entsprechend Schwefelsäure entsteht, so ist es erklärlich, warum verhältnissmässig so wenig Benzoylchlorid überdestillirt.

Die Anwendung benzoësauren Natriums statt der Benzoësäure erwies sich jedoch für die Ausbeute an Benzoylchlorid nicht vor-

¹⁾ Diese Berichte X, 2041.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 75.

³⁾ Diese Berichte III, 736.

theilhafter, da die geringe Flüssigkeitsmenge die Salzmasse nicht zu durchdringen vermochte, ein Ueberschuss an Chlorsulfosäure musste aber durchaus vermieden werden, weil Benzoylchlorid — wie ein besonderer Versuch ergab — durch Chlorsulfosäure weiter zersetzt wird.

Die Bildung von Säurechloriden mit Hilfe der Chlorsulfosäure wird somit wesentlich beeinträchtigt durch die nicht gut zu vermeidende sulfrende Wirkung jenes Körpers, dagegen war zu erwarten, dass aromatische Sulfosäuren oder deren Salze weniger jenem Einfluss ausgesetzt seien und daher glätter in ihre Chloride übergeführt würden.

Das Auftreten von Sulfochloriden wurde schon früher bei Behandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chlorsulfosäure beobachtet. Zwar hatte Armstrong¹⁾ die Bildung von aromatischen Sulfosäuren unter Abspaltung von Chlorwasserstoff als die »normale Reaktion« bezeichnet, welche beim Zusammentreffen der Chlorsulfosäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen stattfindet, und die Leichtigkeit, mit welcher sich Sulfosäuren auf diese Weise erhalten lassen, hat bekanntlich in neuerer Zeit dazu veranlasst, die Chlorsulfosäure zur fabrikmässigen Gewinnung von Sulfoderivaten des Rosanilins und Malachitgrüns anzuwenden, doch fand schon Knapp²⁾ im Jahre 1869, dass bei Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Benzol ausser Benzolsulfosäure auch Sulfobenzid und Benzolsulfochlorid entsteht und Armstrong beobachtete neuerdings, dass bei Anwendung von Naphtalin neben Sulfosäuren desselben bei höherer Temperatur auch Naphtalinsulfochlorid gebildet werde. Eingehende Versuche zur Aufklärung der beim Zusammentreffen der Chlorsulfosäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen stattfindenden Vorgänge führten die HH. Beckurts und Otto³⁾ aus und beobachteten, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Chlorsulfosäure auf 1 Molekül Toluol Toluolsulfosäure und Toluolsulfochlorid in etwa gleichem Verhältniss gebildet werden, während Sulfotoluol nur in kleiner Menge durch eine Nebenreaktion entsteht.

Bezüglich der Bildung der Hauptprodukte sprachen die Verfasser die Vermuthung aus, es könnte aus Toluol und Chlorsulfosäure neben Toluolsulfosäure vielleicht direkt Toluolsulfochlorid gebildet werden, welches sich dann theilweise mit dem gleichzeitig entstehenden Wasser zu Toluolsulfosäure und Chlorwasserstoff weiter zersetze. Eine Stütze dieser Ansicht wurde in der Thatsache gefunden, dass bei Zusatz von Phosphorperoxyd, welches als Wasser bindendes Agens wirken musste, eine grössere Menge Toluolsulfochlorid gebildet wird als ohne diesen Zusatz.

1) Chem. News, 23, 188.

2) Zeitschr. f. Chemio 1869, 41.

3) Diese Berichte XI, 2061.

Das Auftreten eines Sulfochlorids schien uns nach der erwähnten Beobachtung, dass Säuren durch Chlorsulfosäure in Säurechlorid überführt werden können, auch in noch anderer Weise erklärbar zu sein. Es war nämlich zu erwarten, dass zuerst aromatische Sulfosäuren gebildet und diese weiter in Sulfochlorid verwandelt würden. Die Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in Sulfochloride liess sich in der That mittelst Chlorsulfosäure bewerkstelligen.

Fügt man z. B. Chlorsulfosäure im Ueberschuss zu einer Lösung von Benzol in Schwefelsäure und giesst dann das Produkt in Wasser, so scheidet sich sofort Benzolsulfochlorid als Oel ab. Selbstverständlich wird wegen des Nichtentstehens von Wasser die Ausbeute weit besser, wenn trockenes benzolsulfosaures Natrium in Chlorsulfosäure eingetragen und dann die Masse langsam in Wasser gebracht wird.

Die Identität des schon durch seinen Geruch ausgezeichneten Benzolsulfochlorids wurde durch den Siedepunkt 246° , sowie den bei 149° gefundenen Schmelzpunkt des daraus dargestellten Benzolsulfamids festgestellt.

Toluol verhält sich ganz analog. 97 g paratoluolsulfosaures Natrium (1 Molekül) und 58.25 g Chlorsulfosäure (1 Molekül) lieferten beim Mischen und Eintragen in Wasser 35.6 g Toluolsulfochlorid (Schmp. 79°), welches mit Ammoniak das bei 137° schmelzende Paratoluolsulfamid bildete.

Dass die Ausbeute an Sulfochlorid nicht noch gröfser war, erklärt sich wohl dadurch, dass die geringe Flüssigkeitsmenge nicht vermochte die Salzmasse völlig zu durchdringen.

Das Auftreten von Sulfochloriden neben Sulfosäuren beim Zusammentreffen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chlorsulfosäure erklärt sich nun nicht allein ungezwungen durch diese Reaktion, sondern liess sich auch fast mit Bestimmtheit erwarten, denn selbst bei Anwendung von 1 Molekül Toluol z. B. auf 1 Molekül Chlorsulfosäure ist es wohl nicht zu vermeiden, dass einzelne Moleküle der zunächst entstehenden Toluolsulfosäure mit noch unangegriffener Chlorsulfosäure zusammentreffen und sofort in Toluolsulfochlorid übergeführt werden. Dies wird voraussichtlich in höherem Masse der Fall sein, wenn Chlorsulfosäure im Ueberschuss ist und während die Hrn. Beckurts und Otto bei Anwendung von 1 Molekül ClSO_3H auf 1 Molekül C_7H_8 aus 20 g dieses Kohlenwasserstoffes nur 10.9 g Toluolsulfochlorid (entsprechend 10 g Sulfamid) erhielten, wurden bei einem von uns mit der doppelten Menge Chlorsulfosäure angestellten Versuch aus 20 g Toluol 29.3 g Toluolsulfochlorid (26 g Sulfamid entsprechend) erhalten.

Als Stütze für die Vermuthung, dass beim Zusammentreffen von Toluol mit Chlorsulfosäure direkt Toluolsulfochlorid entstehe, führten die erwähnten Chemiker die Beobachtung an, dass Zusatz von Phos-

phorpentoxyd die Ausbeute an Toluolsulfochlorid vermehrte, aber auch hierfür lässt sich eine Erklärung geben, welche mit der Ansicht, Toluolsulfochlorid sei das secundäre Produkt, im Einklang steht.

Bei der Bildung von Toluolsulfosäure wird entsprechend der Gleichung, $C_7H_8 + ClSO_3H = C_7H_7SO_3H + HCl$, Chlorwasserstoff gebildet; geht nun ein Theil der so entstandenen Toluolsulfosulfosäure durch die Einwirkung der Chlorsulfosäure in Sulfochlorid über, so muss der Gleichung $C_7H_7SO_3H + ClSO_3H = C_7H_7SO_2Cl + H_2SO_4$ zufolge auch Schwefelsäure entstehen. Bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd wird letztere in Pyroschwefelsäure übergeführt, welche mit Chlorwasserstoff sofort Chlorsulfosäure erzeugt. Das zugefügte Phosphorpentoxyd regenerirt also Chlorsulfosäure und die Wirkung ist die nämliche, als wenn gleich anfangs ein Ueberschuss an Chlorsulfosäure angewandt worden wäre. Dass ein solcher Ueberschuss einen grösseren Theil der Toluolsulfosäure in Sulfochlorid überführt, wurde oben nachgewiesen.

Vielleicht könnte erwartet werden, dass im Fall das Sulfochlorid ein secundäres Produkt ist, bei Anwendung von gleich viel Molekülen Toluol und Chlorsulfosäure ein nicht unbedeutender Theil des Toluols unangegriffen bleiben müsste; dass dies der Beobachtung der Hrn. Beckurts und Otto nach nicht der Fall ist, steht aber mit der Ansicht, das Sulfochlorid sei ein secundäres Produkt, nicht im Widerspruch, da bei der Erzeugung des Toluolsulfochlorids der zuletzt erwähnten Gleichung nach auch gleichzeitig Schwefelsäure entsteht, welche das übrige Toluol in Sulfosäure überführen wird.

Es ist indess sehr wohl denkbar, dass Sulfochloride auch durch direkte Reaktion zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlorsulfosäure entstehen können, wenn auch in vielen Fällen, insbesondere bei einem Ueberschuss an Chlorsulfosäure, die Sulfochloride als Produkte der weiteren Einwirkung jenes Reagenzes auf die zuerst entstehenden aromatischen Sulfosäuren anzusehen sind.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

219. Heinrich v. Niederhäusern: Ueber die Entstehungsverhältnisse einiger aromatischer Aether.

(Eingegangen am 8. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Untersuchungen von Merz und Weith zeigen, dass das Benzolphenol¹⁾, ferner das α - und β -Naphthol²⁾ beim Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen in die correspondirenden Aether übergehen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1925; XIV, 188.

²⁾ Chem. News 42, 164. — Diese Berichte XIV, 195.