

Analyse: Ber. Procente: P 13.77, Cl 31.80.

Gef. » » 13.59, » 32.02.

Sie bildet dicke weisse Krystalle, die in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich sind und bei 104° schmelzen. An der Luft oder unter Wasser werden die Krystalle nur langsam verändert.

Wir möchten uns die weitere Untersuchung der *n*-Oxychlorphosphine für einige Zeit reserviren.

R o s t o c k , November 1893.

550. A. Töhl und O. Eberhard: Ueber die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. Dezember; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Sulfurylchlorid reagirt in doppelter Weise. Gemäss seiner Bildung aus Schwefeldioxyd und Chlor vermag es unter Abspaltung von Schwefligsäure chlorirend zu wirken und entsprechend seiner Beziehung zur Schwefelsäure als Säurechlorid.

Wie z. B. Kupfer, Silber, Eisen und Zinn in fein vertheiltem Zustand unter heftiger Reaction beim Zusammenbringen mit Sulfurylchlorid in Chloride übergeführt werden, indem Schwefligsäure entweicht, so sind auch verschiedene Beobachtungen über die Chlorirung organischer Verbindungen durch Sulfurylchlorid in der Literatur verzeichnet. Dubois¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Benzol mit Sulfurylchlorid auf 150° Monochlorbenzol und aus Phenol schon in der Kälte Chlorphenol. Ebenso wird durch Sulfurylchlorid Anilin²⁾ zu Trichloranilin, Dimethylanilin²⁾ zu Dichlordimethylanilin, Acetanilid²⁾ zu Mono- und Dichloracetanilid chlorirt. Aus Resorcin konnte Reinhard³⁾ Mono-, Di- und Trichlorresorcin erhalten und Allihn⁴⁾ erhielt aus Acetessigester durch Sulfurylchlorid Mono- und Dichloracetessigester.

Die Säurechlorid-Natur des Sulfurylchlorids documentirt sich in der Bildung von Estern⁵⁾ bei der Einwirkung von Alkoholen, von Sulfamidderivaten⁶⁾ bei der Einwirkung sec. Aminbasen der Fettreihe, in der Ueberführung in das Sulfamid⁷⁾ durch Ammoniak. Auch die Bildung von imidosulfosaurem Ammoniak aus carbaminsaurem Am-

1) Dubois, Z. 1866, 705.

2) Diese Berichte 11, 149.

3) Diese Berichte 10, 1525. Diese Berichte 11, 1381.

4) Diese Berichte 11, 567.

5) Diese Berichte 9, 1334.

6) Diese Berichte 17, 9 c.

7) Diese Berichte 25, 2472 u. 26, 607.

moniak gehört hierher¹⁾; ferner die Bildung von Benzoylchlorid aus benzoësaurem Natron²⁾.

Da nun häufig das Schwefelsäurechlorhydrin zur Darstellung von Sulfosäuren etc. Verwendung gefunden hat, haben wir versucht, vermittelst des Sulfurylchlorids Sulfoderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe darzustellen, bei dieser Gelegenheit aber auch die erhaltenen Chlorirungsproducte untersucht.

Benzol

wird von Sulfurylchlorid nach unserer Beobachtung beim Erhitzen mit der molecularen Menge auf 160—170° in Monochlorbenzol verwandelt, bei Zusatz von 2 pCt. Jod schon bei 150°.

Zur Bildung von Sulfochlorid oder Sulfon versetzten wir ein Gemenge von 30 g Benzol und 52 g Sulfurylchlorid nach und nach mit kleinen Mengen Aluminiumchlorid, wodurch eine stürmische Entwicklung von Salzsäure und Schwefligsäure hervorgerufen wurde. Nach ca. 6 Stunden war die Reaction beendet, und die Untersuchung des Reactionsproductes geschah in der Weise, dass nach dem Waschen mit Wasser unveränderter und chlorirter Kohlenwasserstoff abdestillirt und der Rest in alkoholisches Ammoniak eingetragen wurde, um vorhandenes Sulfochlorid in das Sulfamid überzuführen. Es wurden so erhalten neben ca. 5 g Benzol 2 g Monochlorbenzol und reichliche Mengen Benzolsulfamid (Schmp. 149—150°) neben wenig Sulfobenzid, (Schmp. 125°). Durch Aenderung der Versuchsbedingungen und der Mengenverhältnisse (2 Mol. Benzol auf 1 Mol. Sulfurylchlorid) liess sich die Ausbeute an Sulfon nicht beträchtlich steigern, was um so auffallender war, da ja Otto und Beckurts dasselbe aus Benzol und Benzolsulfochlorid durch Aluminiumchlorid in guter Ausbeute erhielten³⁾.

Toluol

wird durch Sulfurylchlorid je nach den Bedingungen chlorirt (im Kern und in der Seitenkette) oder sulfonirt. Die chlorirten Producte wurden in der Weise identificirt, dass durch Einwirkung von alkoholischem

¹⁾ Diese Berichte 22, 6c. Ann. d. Chem. 248, 232—269.

²⁾ Diese Berichte 15, 1736.

³⁾ Nach Ausführung dieser Reaction und einiger anderer Versuche über die Einwirkung des Sulfurylchlorids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe wurde mir durch persönliche Mittheilung seitens des Hrn. Dr. F. C. Witte-Rostock bekannt, dass er früher vermittelst Sulfurylchlorids und Aluminiumchlorids Benzolsulfochlorid und Sulfobenzid dargestellt hat. Es war mir entgangen, da sich eine diesbezügliche Notiz von F. C. Witte nur in dem New Yorker Blatt »Pharmaceutical Record« vom 16. Dezember 1889 findet.

A. Töhl.

Kali das Benzylchlorid in Benzyläther, die im Kern chlorirten Producte in chlorirte Benzoësauren übergeführt wurden.

Durch Erhitzen von Toluol mit Sulfurylchlorid auf 160° wurde etwa $\frac{1}{3}$ der angewandten Menge in Benzylchlorid übergeführt, während $\frac{2}{3}$ in Mono- und Dichlortoluol verwandelt wurden. Letztere lieferten die bei 236—237° schmelzende *p*-Chlorbenzoëssäure und die bei 200° schmelzende Dichlorbenzoëssäure $C_6H_3 \cdot COOH \cdot \overset{1}{Cl} \cdot \overset{3}{Cl} \cdot \overset{4}{Cl}$.

Ein zweiter Versuch, bei dem 5 pCt. Jod dem Gemisch zugesetzt war, zeigte, dass hierdurch die Chlorirung in der Seitenkette nicht verhindert wurde.

Beim Erhitzen des Toluols mit Sulfurylchlorid am Rückflusskühler im Sonnenlicht trat wesentlich Chlorirung in der Seitenkette ein, jedoch geht die Chlorirung bis zum Benzalchlorid unter gleichen Bedingungen mit überschüssigem Sulfurylchlorid schwierig.

Unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid reagirt das Sulfurylchlorid leicht auf das Toluol, indem neben wenig *p*-Chlortoluol das *p*-Toluolsulfochlorid (erkannt an dem bei 136—137° schmelzenden Sulfamid) in reichlicher Menge gebildet wird neben wenig des bei 157—158° schmelzenden *p*-Ditolylsulfons. Die Ausbeute an letzterem lässt sich erheblich dadurch steigern, dass man sehr kleine Mengen von Aluminiumchlorid in grossen Zwischenräumen der Mischung zusetzt, also die Reaction sehr verlangsamt.

Meta xylol

wird durch Kochen mit Sulfurylchlorid im Sonnenlicht wesentlich in der Seitenkette chlorirt. Auch ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes findet Chlorirung, dann aber hauptsächlich im Kern statt; es entsteht in guter Ausbeute Monochlor-*m*-Xylol $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{Cl}$ (welches bei der Oxydation die bei 209—210° schmelzende Chlortoluylsäure lieferte).

Die durch Erhitzen von *m*-Xylol mit Sulfurylchlorid auf 160° erhaltenen Producte waren dieselben.

Wie das Toluol, so kann das *m*-Xylol auch durch Sulfurylchlorid unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid in das Sulfochlorid, welches das bei 137° schmelzende Amid giebt, übergeführt werden; als Nebenproduct erhält man auch so das eben erwähnte Chlorxylol.

Ein reines Sulfon konnte nicht isolirt werden.

Para xylol

lässt sich durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid in das Sulfon überführen. Neben Chlorparaxylol und dem Paraxylolsulfochlorid, dessen Amid bei 147—148° schmilzt, wurde eine zähe braune Masse erhalten, die aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von 5 facher Menge leichtsiedenden Petroläthers das

Paraxylolsulfon

in nadelförmigen Krystallen lieferte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Eine Schwefelbestimmung, die durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser oder mit rauchender Salpetersäure bis auf 250° nicht gelingt, wurde durch Erhitzen mit Kalk, Zusatz von Brom nach dem Einschütten in Wasser, Erhitzen mit allmählich hinzugefügter concentrirter Salzsäure und Fällung mit Chlorbaryum nach der Filtration ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: S 11.7.

Gef. » » 11.6.

Dasselbe Sulfon wurde auch vermittelt Schwefelsäurechlorhydrins erhalten.

Mesitylen

reagirte mit Sulfurylchlorid ohne Erwärmen und ohne Zusatz von Aluminiumchlorid, bei geringem Abkühlen jedoch liess die Reaction nach, und es wurde nun unter beständiger Kühlung nach und nach wenig Aluminiumchlorid hinzugegeben, welches jedesmal eine stürmische Gasentwicklung hervorrief. Die gebildeten Producte waren Monochlormesitylen und Mesitylensulfochlorid, welches in das bei 141° schmelzende, in langen Nadeln krystallisirende Sulfamid übergeführt wurde. Auch bei weiteren Versuchen, bei welchen sowohl die Mengenverhältnisse, wie die Dauer der Einwirkung verändert wurden, konnte die Entstehung des Sulfons nicht nachgewiesen werden. Es konnte dieses auch nicht mittels Schwefelsäurechlorhydrins erhalten werden.

10 g Mesitylen mit 13 g Sulfurylchlorid 4 Stunden auf 150° erhitzt, gaben ein stark geschwärztes Reactionsproduct, welches fast völlig von 200—210° siedete und sich als Monochlormesitylen erwies. Wurden jedoch 3 g Mesitylen mit 11 g Sulfurylchlorid etwa 5 Stunden auf 150° erhitzt, so zeigte sich das Einschlussrohr mit langen derben Krystallnadeln erfüllt, welche aus Benzol umkrystallisirt Trichlormesitylen vom Schmelzpunkt 203—205° darstellten.

Pseudocumol

wurde von Sulfurylchlorid in der Kälte nicht angegriffen, die Reaction konnte jedoch durch Aluminiumchlorid eingeleitet werden und verlief dann in der Kälte ruhig weiter. Nach circa 36 Stunden wurde wie in früheren Fällen mit alkoholischem Ammoniak behandelt und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus dem geringen, in dem wässrigen Kolbeninhalt suspendirten braunen Product konnte ein Sulfon nicht isolirt werden (auch nicht bei mehreren folgenden Versuchen). Aus der heiss filtrirten wässrigen Flüssigkeit schieden sich nadelförmige Krystalle des Pseudocumolsulfamids $C_6H_2(CH_3)_3SO_2NH_2$ vom Schmelzpunkt 179—180° ab.

In das Destillat war neben dem festen bei 71° schmelzenden Chlorpseudocumol $C_6H_2(CH_3)_3Cl$ ein bei $208-215^{\circ}$ siedendes Oel (flüssige Chlorpseudocumole) übergegangen.

Dieselben chlorirten Producte wurden auch bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit Sulfurylchlorid bei höheren Temperaturen erhalten.

D u r o l

mit Sulfurylchlorid im Ueberschuss versetzt, gab mit Aluminiumchlorid unter heftiger Reaction das bei $189-190^{\circ}$ schmelzende Dichlordurol. Auch durch Modificirung des Versuches durch Anwendung von Verdünnungsmitteln konnte ein schwefelhaltiges Product nicht erhalten werden. Beim Erhitzen des Durols mit überschüssigem Sulfurylchlorid auf 120° entsteht gleichfalls Dichlordurol. Wird jedoch 1 Molekü Durol auf 1 Molekül Sulfurylchlorid angewandt, so kann neben Dichlorderivat auch das bei 48° schmelzende Monochlordurol isolirt werden.

P r e h n i t o l

verhält sich wie Durol. Es wurde das bei 195° schmelzende Dichlorprehnitol erhalten und

P e n t a m e t h y l b e n z o l

lieferte das bei 155° schmelzende Chlorpentamethylbenzol.

M o n o ä t h y l b e n z o l

liefert mit Sulfurylchlorid bei successivem Zusatz kleiner Mengen Aluminiumchlorids neben dem Parachloräthylbenzol (Siedepunkt 180 bis 182° , durch Oxydation entsteht Parachlorbenzoësäure) Paraäthylbenzolsulfochlorid (Schmelzpunkt des Amids 108°) und

A e t h y l b e n z o l s u l f o n,

welches aus Alkohol in durchsichtigen sechsseitigen Blättchen vom Schmelzpunkt 102° krystallisirt. Es ist leicht löslich in Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in niedrig siedendem Petroläther. Eine Schwefelbestimmung wurde durch Verbrennung mit Kalk und Oxydation mit Brom ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: S 11.7.

Gef. » » 11.9.

Da bei der gleichen Reaction aus Toluol das in der Constitution dem erhaltenen Sulfamid entsprechende Diparatolylsulfon entstand, so wird vermuthlich auch hier die Dipara-Verbindung vorliegen.

I s o p r o p y l b e n z o l

verhielt sich bei der Einwirkung des Sulfurylchlorids wie das Aethylbenzol. Es wurden isolirt das *p*-Chlorisopropylbenzol, das bei 107° schmelzende Sulfamid und

Isopropylbenzolsulfon,

dieses bildet farblose sechsseitige Blättchen, welche bei 109—110° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber sehr schwer in leichtsiedendem Petroläther lösen.

Analyse: Ber. Procente: S 10.6.

Gef. » » 10.7.

Dasselbe Sulfon lässt sich in besserer Ausbeute durch Schwefelsäurechlorhydrin erhalten.

C y m o l

wurde durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid in ausserordentlich stürmischer Reaction (trotz Kühlung) der Hauptmenge nach in eine hellbraune harzige Masse verwandelt, ebenso durch Schwefelsäurechlorhydrin.

N a p h t a l i n

lieferte neben geringen Mengen α -Sulfochlorids (das Amid schmolz bei 150°) α -Chlornaphtalin vom Siedepunkt 250—252° in guter Ausbeute. Aus 60 g Naphtalin erhielten wir 60 g α -Chlornaphtalin.

551. A. Töhl und O. Eberhard: Ueber die Bildung von Dithiénylderivaten aus Thiophen durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchung der Reactionen des Sulfurylchlorids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dehnten wir auch auf das Thiophen aus und konnten hier eine ganz andere Einwirkung wie die in vorstehender Abhandlung beschriebenen beobachten.

Als wir in ein Gemisch von 20 g Thiophen und 39 g Sulfurylchlorid etwa 1 g Aluminiumchlorid brachten, trat sofort eine stürmische Reaction unter Entwicklung von Schwefligesäure und Salzsäure ein. Bei guter Kühlung verlief dann die Reaction rubig und war in ca. 2 Stunden beendet; hinzugefügtes Aluminiumchlorid brachte jetzt keine Gasentwicklung mehr hervor. Das halb feste Product wurde mit Wasser gut durchgeschüttelt, mit alkoholischem Ammoniak versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Nach dem Alkohol ging wenig eines Oeles über, welches sich als Chlorthiophen erwies. Darauf destillirte sehr langsam ein im Kühlrohr erstarrender Körper und erst nach ca. 48 stündiger Destillation war derselbe zum grössten Theile übergegangen. Die Gesamtmenge desselben betrug 7 g. Im Destillationskolben war eine braune amorphe Masse zurückgeblieben. Die gleiche Operation wurde noch mit 50 g Thiophen und 85 g Sulfurylchlorid