

W. Hempel, J. H. van't Hoff, J. F. Holtz, P. Jacobson, E. Knoevenagel, St. v. Kostanecki, G. Kraemer, H. Landolt, C. Liebermann, O. Liebreich, H. Limpricht, C. A. v. Martius, F. Mylius, W. Nernst, W. Ostwald, A. Pinner, R. Pschorr, T. Sandmeyer, C. Schotten, W. Staedel, J. Volhard, O. Wallach, A. Werner, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

Die Unterzeichneten beehren sich, für die diesjährige Generalversammlung die Wahl von

Prof. Julius Thomsen in Kopenhagen

zum Ehrenmitgliede der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorzuschlagen.

(gez.) A. v. Baeyer, A. Bannow, E. Buchner, H. Bunte, M. Busch, H. Caro, L. Claisen, Th. Curtius, C. Duisberg, C. Engler, E. Erlenmeyer, E. Fischer, R. Fittig, S. Gabriel, H. Goldschmidt, C. Graebe, W. Hempel, J. H. van't Hoff, J. F. Holtz, P. Jacobson, E. Knoevenagel, St. v. Kostanecki, G. Kraemer, H. Landolt, A. Lieben, C. Liebermann, O. Liebreich, H. Limpricht, C. A. v. Martius, F. Mylius, W. Nernst, W. Ostwald, A. Pinner, R. Pschorr, T. Sandmeyer, C. Schotten, W. Staedel, J. Volhard, O. Wallach, A. Werner, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, Th. Zincke.

Auszug aus Nr. 45. Der Vorstand genehmigt einen Vertrag, durch welchen Hr. Dr. Paul Schmidt (Charlottenburg) als Hilfsarbeiter der Beilstein-Redaktion angestellt wird.

Der Vorsitzende:
S. Gabriel.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mitteilungen.

613. J. Houben und Hans R. Arnold: Über Chlormethylsulfat.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Die außerordentliche Reaktivität des Methylsulfats, das, schon vor vielen Jahren in der Technik benutzt, in letzter Zeit auch im Laboratorium eine wichtige Rolle zu spielen begonnen hat, veranlaßte uns vor kurzem, zu versuchen, ob sich die Wasserstoffe der Methylgruppen substituieren lassen. Man hätte so vielleicht einen Weg erschließen

können, substituierte Methylgruppen in organische Verbindungen einzuführen.

Zunächst unternahmen wir es, ein Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen. Es zeigte sich indessen, daß das Methylsulfat einer direkten Chlorierung schwer zugänglich ist. Weder beim Einleiten von Chlor, noch mit Hilfe von Phosphorpentachlorid ließ sich das gewünschte Ziel erreichen. Schließlich aber fanden wir einen Weg, das Monochlormethylsulfat analysenrein zu gewinnen. Derselbe besteht darin, daß man dampfförmiges Schwefeltrioxyd auf Monochlormethyläther einwirken läßt. Ähnlich wie sich das Methylsulfat aus Schwefelsäureanhydrid und Methyläther bildet, entsteht aus Schwefelsäureanhydrid und Monochlor-dimethyläther das Chlormethylsulfat entsprechend der Gleichung:



Die

Darstellung von Monochlor-dimethyläther

ist dank den Arbeiten von Wedekind¹⁾ und von Litterscheid²⁾ zu einer verhältnismäßig einfachen Operation geworden. Der 1840 von Regnault³⁾ zuerst dargestellte Äther wurde von uns gewöhnlich wie folgt bereitet:

Trioxymethylen wurde durch Rohseide gepreßt und mit acetonefreiem, trockenem Methylalkohol (5% mehr als berechnet) in einer Reibschale zu einem homogenen Brei verrieben, die Masse sodann in einen geräumigen Rundkolben gefüllt, der mit einfach durchbohrtem Stopfen versehen war. Ein Rohr führte durch die Bohrung des Stopfens bis etwas über die Oberfläche des Breis einen kräftigen Strom trocknen Chlorwasserstoffs, der am besten einer Salzsäurebombe entnommen wird. Man kann die Reaktion so unter einem gewissen Druck vor sich gehen lassen, was sie außerordentlich beschleunigt. Doch muß man der Widerstandskraft des Kolbens natürlich durch genaue Regulierung des Drucks mittels eines geeigneten Ventils Rechnung tragen. Die anfänglich eintretende starke Erwärmung wird durch Eiswasserkühlung paralysiert. Im Verlauf der Reaktion löst sich das Trioxymethylen auf. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen wird. Man erhält den Monochlormethyläther in ca. 60-prozentiger Ausbeute der theoretisch möglichen. Der Siedepunkt liegt entsprechend den Angaben Litterscheids bei 59°.

¹⁾ D. R.-P. 135 310; diese Berichte **36**, 1383 [1903].

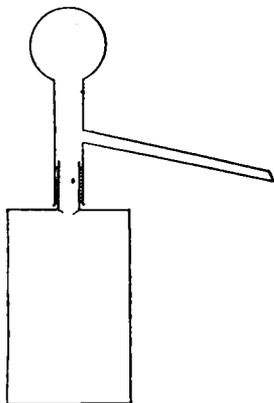
²⁾ Ann. d. Chem. **316**, 158; **330**, 108; **334**, 1.

³⁾ Ann. d. Chem. **84**, 31.

Zur Gewinnung von



werden 50 g reinen Chlormethyläthers in einem Destillationskolben in Eiskochsalzmischung abgekühlt und Schwefeltrioxyddämpfe darüber geleitet. Das Schwefeltrioxyd kann direkt einer der bekannten Eisenblechbomben entnommen werden. Man lötet zu diesem Zweck einen kleinen Weißblechzylinder auf die verschlossene Bombe auf und durchschlägt dann den von der Zylinderwandung eingeschlossenen Teil des Bombendeckels, worauf man einen kleinen Destillationskolben über den Weißblechzylinder stülpt. Das Abflußrohr des Destillationskolbens ist vorher so gebogen, daß es nach Aufsetzen des Kolbens abwärts geneigt ist und durch den Hals der den Äther enthaltenden Vorlage bis über dessen Spiegel geführt werden kann. Die Dichtungen lassen sich durch gut schließende Korkringe erzielen.



Feuchtigkeit muß selbstverständlich vollständig ferngehalten werden. Man erwärmt nun die Bombe mittels Flamme oder Ölbad. Die Schwefelsäureanhydrid-dämpfe kondensieren sich zum Teil in dem aufgesetzten Destillationskolben, aus welchem sie durch Erwärmen mit der Flamme leicht wieder entfernt werden können. Die Anlagerung des Schwefeltrioxyds an den Chlormethyläther geht unter starker Erwärmung vor sich. Wenn die theoretische Menge Schwefelsäureanhydrid absorbiert ist, hört die Absorption nicht etwa auf. Es löst sich vielmehr eine beträchtliche Menge Trioxyd

in der Reaktionsflüssigkeit auf, und sie entweicht wieder, wenn man im Vakuum erwärmt.

Das Reaktionsprodukt ist eine schwach gelbliche, bisweilen auch dunkel gefärbte, schwere, ölige Flüssigkeit, die zunächst im Vakuum destilliert wird. Da hierbei Kork- sowohl wie Kautschuckstopfen stark angegriffen werden, verwendet man am besten doppelhalsige Destillationskolben nach Claisen; der das Thermometer und Abflußrohr tragende Hals ist indessen bedeutend verlängert, so daß das ganze Thermometer sich innerhalb desselben befindet und die Dämpfe kaum bis an den Stopfen gelangen können. Zudem ist dieser durch einen Pfropfen von Glaswolle geschützt. Diese Anordnung hat sich gut bewährt.

Mehrmalige Fraktionierung im Vakuum liefert schließlich das Chlormethylsulfat als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 92° bei 18 mm Druck. Die Ausbeute erreicht ca. 27 % der theoretischen.

Zur Analyse wurde das Produkt für 3 Stunden in den evakuierten Exsiccator gestellt, um die durch Luftfeuchtigkeit leicht entstehenden Gase, Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäure, Salzsäure und Formaldehyd gänzlich zu entfernen. Dann wurde trockne Luft in den Exsiccator gelassen und die zur Analyse nötige Substanz sofort auf gewogene Glaskügelchen gezogen.

0.2781 g Sbst.: 0.1564 g CO_2 , 0.0792 g H_2O . — 0.6659 g Sbst.: 0.3610 g CO_2 , 0.1830 g H_2O . — 0.2888 g Sbst.: 0.2578 g AgCl. — 0.4077 g Sbst.: 0.3600 g AgCl. — 0.1575 g Sbst.: 0.2266 g SO_4Ba .

$\text{SO}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Ber. C 14.95, H 3.14, Cl 22.08, S 19.97.

Gef. » 15.36, 14.81, » 3.19, 3.07, » 22.07, 21.83, » 19.76.

Zu den Analysen ist zu bemerken, daß die Chlorbestimmung nach der Kalkmethode ausgeführt worden ist. Die Bestimmung nach Carius gab stets ganz unbrauchbare Werte. Der Schwefel wurde dagegen im Rohr mit Salpetersäure oxydiert und als SO_4Ba gefällt.

Das reine Chlormethylsulfat ist eine an der Luft ziemlich beständige Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1.473 bei 18° . Mit Wasser zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Methylschwefelsäure, Formaldehyd und Chlorwasserstoff. Erwärmen beschleunigt die Zersetzung sehr.

Die Verbindung ist außerordentlich reaktiv¹⁾, und wir werden demnächst über eine Anzahl Reaktionen berichten, die wir damit ausgeführt haben. Vor allem leitete uns dabei die Absicht, die Chlormethylgruppe in organische Verbindungen einzuführen.

Versuch zur Darstellung von Dichlor-methylsulfat.

Nachdem durch die ausgezeichnete Arbeit von M. Descudé²⁾ der symmetrische Dichlor-dimethyläther, $\text{ClCH}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, eine leicht und in beliebiger Menge erhältliche Verbindung geworden ist, lag es nahe, durch Anlagerung von Schwefelsäureanhydrid an diesen Äther das symmetrische Dichlormethylsulfat,



darzustellen. Wir haben dies besonders so lange versucht, als wir noch keine Gewißheit darüber hatten, ob bei den Reaktionen des Chlormethylsulfats die Methyl- oder die Chlormethylgruppe reagieren werde. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß, wie vorauszusehen, im Chlormethylsulfat die Chlormethylgruppe die Methylgruppe an Reaktivität erheblich übertrifft. Dadurch hat das Dichlormethylsulfat an Interesse für uns verloren.

¹⁾ Das Chlormethylsulfat ist zum Patent angemeldet.

²⁾ Bull. Acad. roy. Belg. 1906, 206; Chem. Centralblatt 1906, II, 226.

Der symmetrische Dichlor-dimethyläther, $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$, wurde genau nach der Vorschrift von Descudé gewonnen, indem wir Oxymethylen mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von etwas Zinkchlorid behandelten und das Reaktionsprodukt im Vakuum destillierten. Der erhaltene Äther sott unter gewöhnlichem Druck bei $103\text{--}106^\circ$.

Einwirkung von Schwefeltrioxyd.

Dieselbe wurde ganz analog dem oben beschriebenen Verfahren vorgenommen. Der Dichlor-dimethyläther absorbiert weit mehr als die äquimolekulare Menge Schwefelsäureanhydrid, und es entsteht eine klare, farblose Flüssigkeit, die aber beim Erwärmen im Vakuum Unmengen von Gasen, besonders von Schwefelsäureanhydrid, wieder abgibt. Es fällt leicht, in etwa 60-prozentiger Ausbeute der theoretischen ein völlig konstant siedendes Liquidum vom Sdp. 79° bei $19\text{--}18$ mm herauszufractionieren. Doch gelang es in keiner Weise, stimmende Analysenzahlen zu erhalten. Vor allen Dingen vermochten wir die Substanz nicht vom letzten Rest des darin gelösten Schwefeltrioxyds zu befreien. Möglicherweise ist dieser Umstand der Grund dafür, daß wir das Ziel noch nicht erreichten. Denn die Analysen gaben um ca. 6% zu hohe Schwefelwerte, während die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor entsprechend zu niedrig ausfielen. Was uns aber hinderte, die Substanz rein darzustellen, ist ihre außerordentliche Reaktionsfähigkeit, die geradezu als beispiellos bezeichnet werden muß.

Mit Wasser tritt eine explosionsartige Zersetzung ein unter Entwicklung von Salzsäure und Formaldehyd. Ebenso erfolgt Zersetzung mit Alkohol, Aceton oder Eisessig. Benzol veranlaßt überaus stürmische Reaktion unter Ausscheidung dicker Kohlemassen und Entwicklung von Salzsäureströmen. Läßt man auch nur Benzoldämpfe an die Substanz gelangen, so verwandeln sich dieselben im Augenblick in Wolken kleiner Kohleflitterchen, noch ehe sie den Spiegel berührt haben. Ligroin und Petroläther werden ebenfalls heftig angegriffen.

Diese Erscheinungen können kaum von dem beigemengten Trioxyd in der beobachteten Weise veranlaßt werden. Weitere Untersuchungen müssen lehren, ob hier wenigstens der Hauptsache nach eine einheitliche Verbindung vorliegt, oder ob man es mit einer besonders reaktiven Mischung von Dichlormethyläther und Schwefeltrioxyd zu tun hat, die konstant siedet. Für letzteres spricht der niedrige Siedepunkt, der tiefer liegt als derjenige des Chlormethylsulfats.