

636. Thomas Percy Hilditch und Samuel Smiles: Über die Chloride aromatischer Sulfinsäuren.

(Eingegangen am 14. November 1908.)

Da uns die Frage nach der Existenz von Chloriden aromatischer Sulfinsäuren bereits seit einiger Zeit beschäftigt, zwingt uns die soeben veröffentlichte Entdeckung der Anhydride dieser Säuren durch Knövenagel und Polack¹⁾ über die bisher erhaltenen Resultate schon jetzt Mitteilung zu machen.

Zur Annahme, daß Sulfinsäurechloride existenzfähig sein müßten, wurde der eine von uns²⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über die Umsetzung zwischen Thionylchlorid und Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid geführt; hierbei war das Auftreten von Phenetylsulfoxyd und Triphenetylsulfoniumsalz beobachtet und gleichzeitig der Nachweis erbracht worden, daß sich die Reaktion in den folgenden drei Phasen abspielt:

1. $\text{SOCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO} \cdot \text{Cl} + \text{HCl}$,
2. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO} \cdot \text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $= (\text{C}_2\text{H}_5 \text{ O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{SO} + \text{HCl}$,
3. $(\text{C}_2\text{H}_5 \text{ O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{SO} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$
 $= (\text{C}_2\text{H}_5 \text{ O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 \text{S} \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

Wenn auch damals noch alle Versuche, das Produkt der ersten Etappe dieser »Sulfिनierung« zu isolieren, erfolglos blieben, so gelang es doch später³⁾, unter Verwendung von schwefliger Säure als sulfिनierendes Agens, in gewissen Fällen die entsprechenden Sulfinsäuren, neben dem Sulfoxyd und der Sulfoniumbase zu fassen. Auch den HHrn. Knövenagel und Kenner⁴⁾ ist es neuerdings gelungen, als sie das gleiche Reagens unter milden Bedingungen auf das Anisol einwirken ließen, diese drei Typen von Verbindungen zu isolieren.

Die Theorie, daß sich die Sulfिनierung der aromatischen Verbindungen in drei Stufen vollzieht, erscheint nunmehr experimentell vollkommen sichergestellt; ferner ist auch schon ermittelt, inwieweit der Verlauf dieser Reaktionen durch die Art und die Stellung von Substituenten im Benzolring beeinflußt wird. Es blieb demnach nur noch zu zeigen, daß — entsprechend der obigen Gleichung 1 — das erste Produkt der Umsetzung zwischen dem Phenoläther und Thionylchlorid (in Gegenwart von Chloraluminium) ein Sulfinsäure-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3323 [1908].

²⁾ Smiles und Le Rossignol, Journ. Chem. Soc. **89**, 696 [1906].

³⁾ Smiles und Le Rossignol, Journ. Chem. Soc. **93**, 745 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 3315 [1908].

chlorid $R.SO.Cl$ ist; in der Absicht, auch diese Lücke auszufüllen, haben wir unsere Studien über die Reaktion weiter fortgeführt, und hierbei ist es uns dann auch gelungen nachzuweisen, daß solche Chloride tatsächlich existenzfähig sind.

Versuche, sie zu gewinnen, sind schon früher unternommen worden, und zwar unter Anwendung von Chloriden des Phosphors und der Sulfinsäuren selbst bezw. ihrer Salze; da diese Reagenzien jedoch sehr heftig auf einander einwirken, und andererseits die zu erwartenden Chloride sehr wenig beständig sind, mußten diese Versuche erfolglos verlaufen. So fanden z. B. Otto und Rössing¹⁾, daß aus dem Natriumsalz der Benzolsulfinsäure und Phosphortrichlorid Diphenyldisulfid entsteht, während überschüssiges Phosphorpentachlorid nach Otto und Ostrop²⁾ mit der freien Säure sich im Sinne folgender Gleichung umsetzt:



Knüvenagel und Polack³⁾ haben dann darauf hingewiesen, daß die letztgenannten Chemiker wahrscheinlich auch das Anhydrid der Benzolsulfinsäure, allerdings nur in unreinem Zustande, in Händen gehabt haben dürften, welches nach der Gleichung:



bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf überschüssige Sulfinsäure entstehen sollte.

Auch in den beiden zuletzt besprochenen Reaktionen dürfte sich intermediär Sulfinsäurechlorid bilden; im ersten Fall muß es aber durch das im Überschuß vorhandene Phosphoroxychlorid oxydiert werden, und im letzteren vereinigt es sich wahrscheinlich mit der Sulfinsäure unter Bildung von Sulfinsäureanhydrid.

Wir haben nun gefunden, daß sich aromatische Sulfinsäurechloride leicht in der Weise erhalten lassen, daß man Sulfinsäuren mit Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur umsetzt:



Da die Chloride von überschüssigem Reagens nicht angegriffen werden, sind sie auf diesem Wege auch in kristallisiertem Zustande erhältlich.

Benzol-sulfinsäurechlorid, $C_6H_5.SO.Cl$.

Ein Überschuß von reinem Thionylchlorid wird zu trockner Benzolsulfinsäure hinzugegeben; wenn die anfangs energische Einwirkung nachgelassen hat, führt man sie durch etwa einviertelstündiges Er-

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3883 [1891]; vergl. auch Kalle, Ann. d. Chem. **119**, 164 [1861].

²⁾ Ann. d. Chem. **141**, 374 [1866]. ³⁾ Diese Berichte **41**, 3323 [1908].

wärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Der Überschuß an Thionylchlorid wird dann entfernt, indem man das Gemisch zunächst bei Zimmertemperatur, schließlich aber bei 50° evakuiert. Der ölige Rückstand war unter diesen Bedingungen bereits annähernd reines Benzolsulfinsäurechlorid, krystallisierte aber nicht eher, als bis er in trockenem Petroläther aufgenommen, filtriert und die Lösung dann zum Eindunsten in das Vakuum gebracht wurde. Der hierbei hinterbleibende Rückstand erstarrte rasch zu einer aus farblosen, rektangulären Tafeln bestehenden Masse, die bei 38° schmolz.

0.1065 g Sbst.: 0.1743 g CO₂, 0.0302 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 0.1513 g BaSO₄. — 0.2617 g Sbst.: 0.2330 g AgCl.

C₆H₅SOCl. Ber. C 44.86, H 3.12, Cl 22.12, S 19.94.

Gef. » 44.63, » 3.15, » 22.02, » 20.14.

p-Toluol-sulfinsäurechlorid, C₆H₄(CH₃).SO.Cl.

Diese ganz analog wie das Benzolderivat dargestellte Substanz krystallisierte in Nadeln, die zu einer weißen, wachsartigen Masse vereinigt waren und ziemlich unscharf zwischen 54° und 58° schmolzen.

0.1284 g Sbst.: 0.2284 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 0.1234 g AgCl. — 0.0880 g Sbst.: 0.1142 g BaSO₄.

C₇H₇SOCl. Ber. C 48.15, H 4.01, Cl 20.34, S 18.31.

Gef. » 48.52, » 4.33, » 19.96, » 17.82.

p-Kresolmethyläther-sulfinsäurechlorid,
C₆H₃(CH₃)¹(OCH₃)⁴(SO.Cl)³.

Wurde wie die Benzolverbindung dargestellt und bildete eine sich aus Nadeln zusammensetzende rahmfarbige Masse, die sich zwischen 70° und 73° verflüssigte.

0.1146 g Sbst.: 0.1962 g CO₂, 0.0460 g H₂O.

C₈H₉O₄SOCl. Ber. C 46.95, H 4.40.

Gef. » 46.69, » 4.46.

Diese Sulfinsäurechloride sind sehr reaktionsfähige Substanzen; das Benzol- und Toluolderivat sind aber augenscheinlich weniger beständig als der Abkömmling des Kresoläthers. Sie rauchen an feuchter Luft und werden von Wasser rasch unter Bildung von Sulfinsäuren zersetzt. Mit starkem wäßrigem Ammoniak reagieren sie heftig, wobei das Ammoniumsulfinat und unlösliche Substanzen entstehen; in Bezug auf die letzteren können erst eingehendere Untersuchungen darüber entscheiden, ob in ihnen die Sulfinamide vorliegen, nach welchen Knövenagel und Polack neuerdings gesucht haben.

Mit Anilin bilden sich in kaltem Petroläther weiße krystallinische Substanzen, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist; wird das Gemisch

erwärmt, oder arbeitet man mit unverdünntem Anilin, so resultieren dunkelblaue Farbstoffe. Mit gewissen aromatischen Verbindungen, z. B. Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, liefern die Sulfinsäurechloride Sulfoxyde und Sulfoniumsalze — eine Reaktion, die sich vielleicht zur Gewinnung gemischter Sulfoxyde brauchbar erweisen wird.

Das größte Interesse verdienen die Sulfinsäurechloride, vor allem jedoch die Verbindung $C_6H_5 \cdot SO \cdot Cl$, im Hinblick auf ihre nahen Beziehungen zur Phenylsulfoxylsäure, $C_6H_5 \cdot SOH$, die bisher noch nicht dargestellt, aber als Zwischenprodukt schon bei zahlreichen Reaktionen angenommen worden ist. In der Hoffnung, daß uns die Isolierung der gesuchten Verbindung vielleicht gelingen könnte, wollen wir die Einwirkung von Metallen und anderen reduzierenden Mitteln auf die Sulfinsäurechloride studieren, und wir bitten deshalb, uns die Untersuchung der Sulfinsäurechloride und ihrer Reaktionen noch für einige Zeit zu überlassen.

London, University College.

637. George F. Jaubert: Über eine neue Bildung flüssiger Legierungen von Natrium und Kalium.

(Eingeg. am 29. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

In den meisten Lehrbüchern der Chemie findet man die unrichtige Angabe, daß bei der Einwirkung von metallischem Natrium oder Kalium auf ihre eigenen Hydroxyde sich ein Monoxyd nach der Gleichung



bildet.

Ganz im Gegensatz hierzu ist nur die umgekehrte Reaktion möglich, denn nach den thermochemischen Daten und nach den genauen experimentellen Versuchen von Beketoff hat sich ergeben, daß Wasserstoff die Monoxyde der Alkalimetalle nach folgender Gleichung reduziert:



Ich habe die Untersuchung der Einwirkung der Alkalimetalle auf ihre Hydroxyde wieder aufgenommen, aber dieses Mal Natrium auf Kaliumhydroxyd und umgekehrt Kalium auf Natriumhydroxyd einwirken lassen. Man erhält unter diesen Bedingungen ganz verschiedene Resultate.