

269. R. Pummerer: Darstellung von Benzolsulfochlorid.

[Mitt. a. d. Chem. Institut d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]
 (Eingeg. am 30. April 1909; mitget. in der Sitzung v. Hrn. H. Großmann.)

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe kann in dreierlei Richtung verlaufen: 1. man erhält unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eine Sulfosäure; 2. es entsteht unter Austritt von Wasser das betreffende Sulfochlorid; 3. unter Eliminierung von Chlorwasserstoff und Wasser bildet sich ein Sulfon. Besonders der Reaktionsverlauf nach 2., der zu den wertvollen aromatischen Sulfochloriden führt, ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Im Falle des Toluols¹⁾ hat er bekanntlich große technische Bedeutung für die Saccharin-Gewinnung erlangt, aber auch z. B. beim Xylol²⁾, Duro³⁾, Chlorbenzol⁴⁾, 6-Bromcymol⁵⁾ und Nitrobenzol⁶⁾ sind Sulfochloride erhalten worden.

Nur beim Benzol war man bisher ausschließlich auf die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit benzolsulfosaurem Natrium⁷⁾ angewiesen, die, verglichen mit dem obigen Verfahren, als beträchtlicher Umweg erscheint. Daß indes auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Benzol geringe Mengen von Sulfochlorid entstehen, geht aus der alten Mitteilung von Knapp⁸⁾ hervor, der neben dem Hauptprodukt (Sulfobenzid) und etwas Benzolsulfosäure auch geringe Mengen eines Öls beobachtete, die er durch den Geruch als Benzolsulfochlorid erkannte. Um mich in den Besitz größerer Mengen von Benzolsulfochlorid zu setzen, habe ich die Einwirkung der technisch so leicht zugänglichen Chlorsulfonsäure auf Benzol näher untersucht und gefunden, daß man nach diesem direkten Verfahren unter geeigneten Bedingungen über 60% der Theorie an Sulfochlorid erhalten kann⁹⁾. Es hat sich als zweckmäßig ergeben, größere Mate-

¹⁾ D. R.-P. 35211 [1884]; 98030 [1894].

²⁾ H. Beckurts und R. Otto, diese Berichte **11**, 2069 Anm. [1878].

³⁾ O. Jacobsen und E. Schnapauff, diese Berichte **18**, 2841 [1885].

⁴⁾ F. Ullmann und J. Korselt, ib. **40**, 641 [1907].

⁵⁾ Paternò und Canzoneri, Gazz. chim. Ital. **11**, 126 [1881]; Chlorcymol, vergl. Carrara, ibid. **19**, 169, 499 [1889].

⁶⁾ D. R.-P. 89997 [1895].

⁷⁾ Bourgeois, Rec. trav. chim. Pays-bas **18**, 432 [1899].

⁸⁾ K. Knapp, Ztschr. f. Chem. **1869**, 41.

⁹⁾ Bei der Diskussion in der Sitzung am 10. Mai teilte Hr. Ullmann mit, daß sich die Methode schon in seinem Büchlein »Organ.-chem. Prakt.« aufgeführt findet (1908, S. 184). Trotzdem halte ich meine Notiz nicht für überflüssig, 1. weil meine Versuche 3 Jahre zurückliegen und in den Bedingungen etwas abweichen, 2. um die Methode allgemeiner bekannt zu machen.

rialmengen auf einmal zu verarbeiten und bei tiefer Temperatur einen sehr großen Überschuß von Chlorsulfonsäure zur Wirkung zu bringen.

Vorschrift. In einem emaillierten $\frac{1}{2}$ -l-Rührkessel werden 400 ccm (700 g) Chlorsulfonsäure auf -15° abgekühlt und dann innerhalb drei bis 4 Stunden bei dieser Temperatur unter gutem Rühren 78 g Benzol zutropfen gelassen. Der sich in Menge bildende Chlorwasserstoff muß ungehindert entweichen können, zu starkes Kühlen der Eintropfstelle ist wegen Verstopfungsgefahr zu vermeiden. Die Reaktionsmischung läßt man dann in dünnem Strahl unter Rühren auf Eis fließen, das von außen noch durch Kältemischung gekühlt ist; das Flüssigkeitsvolum beträgt schließlich 2–3 l, die Temperatur soll 20° nicht übersteigen. Das abgeschiedene Öl + Sulfobenzid wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, auf dem Wasserbad konzentriert und durch Petroläther das Sulfobenzid gefällt. Das nach dem Abdampfen des Petroläthers hinterbleibende Rohöl enthält nur mehr wenig Sulfobenzid, das nach der Vakuumdestillation den Rückstand bildet. Die Ausbeute an reinem Benzolsulfochlorid (Sdp. $144-145^{\circ}$, 17 mm) beträgt 70–80 g, die an Sulfobenzid 18 g. Viel bessere Resultate erhält man bei Verarbeitung größerer Mengen, wo man direkt das Rohöl trocknen kann und vom Sulfobenzid im Vakuum abdestilliert. So lieferte das zehnfache Quantum (780 g Benzol) 1100 g reines Benzolsulfochlorid, entsprechend 62% der theoretisch berechneten Menge.

Den bedeutenden Einfluß, den Menge und Temperatur der Chlorsulfonsäure ausüben, sieht man beim Vergleich des beschriebenen Versuchs mit dem folgenden: 78 g Benzol, bei -15° bis -10° in 300 ccm Chlorsulfonsäure eingetragen, lieferten nur 49 g Benzolsulfochlorid (nicht destilliert) und 24 g Sulfobenzid. 7.8 g Benzol, bei -22° bis -19° in 80 ccm Chlorsulfonsäure eingetragen, lieferten 6.9 g Sulfochlorid und 2.6 g Sulfobenzid. Diese weitere Temperaturniedrigung bringt schon deshalb keinen Vorteil, weil hier das feste Benzol zunächst reaktionslos auf der Chlorsulfonsäure schwimmt, also an gute Durchmischung nicht zu denken ist. Zusatz von rauchender Schwefelsäure zur Chlorsulfonsäure drängt zwar die Sulfonbildung zurück, bringt aber anscheinend keine Ausbeuteverbesserung: 15.6 g Benzol, bei -20° bis -14° , in 60 ccm Chlorsulfonsäure + 20 ccm Oleum von 20%_q eingetragen, ergaben 0.95 g Sulfobenzid und 11.15 g Sulfochlorid.

Bei der Reaktion von Chlorsulfonsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist es kaum möglich, irgendwelche allgemeiner gültigen Regeln aufzustellen. Zwar scheint begrifflicherweise in den meisten Fällen die Anwendung eines großen Chlorsulfonsäure-Überschusses die Sulfobenzidbildung zurückzudrängen. Allein schon beim Einfluß der

Temperatur stößt man auf gegenteilige Wirkungen. Während z. B. beim Benzol und Toluol tiefe Temperatur die Sulfochloridbildung gegenüber der Entstehung von Sulfon begünstigt, fand ich das Verhältnis beim Chlorbenzol¹⁾ umgekehrt. Hier entstehen unter 0° erhebliche Mengen von *p,p*-Dichlorsulfobenzid, während bei etwa 25° nur ein ganz geringer Bruchteil des Chlorbenzols in Sulfon umgewandelt wird. In der unten folgenden Tabelle sind einige vergleichbare Versuche aufgeführt, deren Dauer 1—3 Stunden betrug. Die Isolierung des Sulfochlorid-Sulfon-Gemisches erfolgte durch Aufgießen auf Eis, die Gehaltsbestimmung an Sulfon durch Behandeln eines bestimmten Bruchteils mit warmer verdünnter Natronlauge, bis alles Sulfochlorid zersetzt war.

Tabelle.

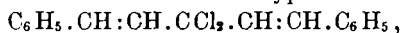
Chlorbenzol g	Chlorsulfonsäure ccm	Temperatur	<i>p</i> -Dichlorsulfobenzid		<i>p</i> -Chlorbenzolsulfochlorid	
			g	(% d. Th.)	g	(% d. Th.)
100	300	— 15°	36.8	(25.6)	31.5	(14.8)
100	300	— 15° bis — 10°	40	(31.5)	50	(26.7)
100	300	+ 20° bis + 30°	17.2	(13.5)	150	(80.1)
100	400	+ 25°	7.8	(6.2)	157	(84)
100	100	+ 60°	8	(6.3)	50	(26.7)

270. F. Straus und A. Ackermann: Über das Ketochlorid und Chlorcarbinol des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons.

[III. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethane²⁾.]

(Eingegangen am 30. April 1909; mitgeteilt in der Sitzung von
Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Ketochloride der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons,



zeigen nach den vorhergehenden Untersuchungen unerwartete Reaktionen. Das eine der beiden Halogenatome ist auffallend reaktionsfähig und gegen eine Reihe anderer Reste austauschbar, ohne daß bei den so erhältlichen Derivaten die Reaktionsfähigkeit auf das noch vorhandene Halogenatom überginge. Damit verbindet sich die Fähig-

¹⁾ Vergl. hierzu auch die Resultate von F. Ullmann u. J. Korselt, loc. cit.

²⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2777 [1906]; **40**, 2689 [1907].