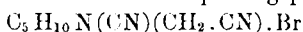


schmilzt genau wie ein aus reinem Ausgangsmaterial dargestelltes Präparat bei 157°.

0.1239 g Subst.: 21.7 ccm N (14°, 747 mm).

$C_5H_{10}N.CH_2.CN, C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 20.44. Gef. N 20.31.

Mit 50 g Piperidoacetonitril als Ausgangssubstanz lassen sich so 45—46 g Pikrat fassen, was ca. 16 g $Br.CH_2.CN$ entspricht. Fügt man dem noch die 10—11 g $Br.CH_2.CN$ hinzu, die an der Bildung der quartären Verbindung beteiligt sind, so läßt sich berechnen, daß von 40 g Piperido-acetonitril, die sich direkt mit Bromcyan umsetzen, nicht ganz 30 g entalkyliert werden, während etwas über 10 g eine Ringöffnung erleiden und ca. 23 g $C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).CH_2.CN$ liefern sollten. In Wirklichkeit beträgt die Menge des oben erwähnten undestillierbaren basischen Produktes etwa 18—19 g. Man kann also sagen, daß beim Piperido-acetonitril die Menge der entalkylierten Base sich zur Menge der aufgespaltenen annähernd wie 3 : 1 verhält, während dies Verhältnis beim Äthylpiperidin etwa 2 : 1 ist; ohne Zweifel übt auch hier die dreifache—C—N-Bindung auf die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung $C_5H_{10}N-CH_2.CN$ einen lockernden Einfluß aus, und es ist zu erwarten, daß bei Derivaten des Äthylpiperidins ohne diese strukturelle Eigentümlichkeit (z. B. $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.OH$ und $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.OC_6H_5$) das Verhältnis 2 : 1 wieder zum Vorschein kommen wird. Daß das bei der direkten Destillation des Einwirkungsproduktes von $BrCN$ auf $C_5H_{10}N.CH_2.CN$ entstehende Bromacetonitril seine Entstehung zum Teil auch wohl einem Zerfall des Aufspaltungsproduktes



verdankt, ist bereits in der Einleitung erwähnt worden und läßt sich aus dem Vergleich der seinerzeit angegebenen Ausbeute an $Br.CH_2.CN$ mit den in dieser Arbeit ermittelten Zahlen entnehmen.

302. Fritz Ullmann: Notiz über die Darstellung von Benzolsulfochlorid.

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut d. Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1909.)

In dem soeben erschienenen Heft der Berichte teilt Hr. R. Pummerer¹⁾ eine Methode zur Herstellung von Benzolsulfochlorid mit, die darin besteht, daß man Benzol mit einem großen Überschuß von

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1802 [1909].

Chlorsulfonsäure bei -15° in Reaktion bringt. In einer Fußnote ist ferner hinzugefügt, daß diese Methode bereits in meinem »Organisch-chemischen Praktikum«¹⁾ aufgeführt ist, daß jedoch die beiderseitigen Bedingungen etwas von einander abweichen.

Ein Vergleich der beiden Vorschriften ergibt, daß Pummerer mehr als doppelt soviel Chlorsulfonsäure als ich benutzt und trotzdem nur 40–45 % der theoretisch möglichen Menge an Benzolsulfochlorid bekommt, gegen die von mir erzielten 58 %.

Der Grund, warum trotz des großen Überschusses an Chlorsulfonsäure, keine besseren Ausbeuten erhalten werden, liegt darin, daß Pummerer bei zu niedriger Temperatur (-15°) die Umsetzung vor sich gehen läßt. Arbeitet man dagegen nach der von mir gegebenen Vorschrift bei $+5^{\circ}$, so erhält man 58 % Benzolsulfochlorid und 40 % Sulfobenzid.

Läßt man schließlich die Einwirkung bei $+15^{\circ}$ bis 20° erfolgen, so fällt die Ausbeute an Sulfobenzid auf 16 %, während man 62 % Benzolsulfochlorid erhält, also ebensoviel, als Pummerer erst bei Verarbeitung von 7000 g Chlorsulfonsäure bekommen hat.

Für die Herstellung von kleineren Mengen Benzolsulfochlorid dient zweckmäßig der für die Gewinnung von Dimethylsulfat²⁾ angegebene Apparat. In den Destillierkolben werden 80 g Chlorsulfonsäure und in den Tropftrichter 20 g Benzol gegeben. Die Temperatur wird zweckmäßig auf $+15^{\circ}$ bis 20° gehalten. Während der ganzen Reaktionsdauer (1 Stunde) sorgt man durch Schütteln des Apparats für innige Mischung. Nach beendeter Umsetzung gießt man die Masse auf Eis, zieht das ausgeschiedene Öl mit Äther aus, trocknet mit Calciumchlorid und destilliert den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand (33 g) im Vakuum. Hierbei gehen bei 136° und 20 mm Druck 28 g Benzolsulfochlorid über, während 4.5 g Sulfobenzid im Kolben zurückbleiben.

¹⁾ Leipzig 1908. Verlag von S. Hirzel.

²⁾ Ann. d. Chem. **327**, 106 [1903].
