

## 25. E. Wedekind und D. Schenk: Über das Verhalten von Sulfochloriden gegen starke Tertiärbasen.

[7. Mitteilung<sup>1)</sup> über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden.]

(Eingegangen am 10. Januar 1911.)

Vor kurzem berichteten M. Kauffmann und D. Vorländer in einer Untersuchung »über den Nachweis des Cholins, nebst Beiträgen zur Kenntnis der Trimethylamins«<sup>2)</sup> über ein Additionsprodukt von Benzolsulfochlorid an Trimethylamin, welches vielleicht als das erste, bisher isolierte, quartäre Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Säurechlorid gelten kann; diese Einwirkung wurde mit wäßriger Trimethylaminlösung ausgeführt.

Wir haben nun schon vor einiger Zeit gefunden, daß Sulfochloride sich gegen starke Tertiärbasen in hydroxylfreien Lösungsmitteln ebenso verhalten, wie die Carbonsäurechloride, d. h. es tritt nur dann Reaktion ein, wenn sich in der Nähe der Sulfogruppe ein bewegliches Wasserstoffatom befindet, während aromatische Sulfochloride weder Additions- noch Kondensationsprodukte liefern. Die Entziehung der Elemente des Chlorwasserstoffes aus Sulfochloriden ließ die Entstehung von ungesättigten Verbindungen voraussehen, welche in Anlehnung an die Bezeichnung »Ketene« »Sulfene« genannt werden könnten:

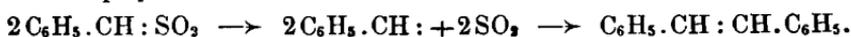


Besonders erleichtert mußte die Salzsäure-Abspaltung sein in dem Analogon des Diphenyllessigsäurechlorids, dem Chlorid der Diphenylmethanmonosulfosäure,  $(C_6H_5)_2CH \cdot SO_2H$ ; alle Versuche, diese Säure darzustellen, waren indessen vergebens (vergl. die im Anhang beschriebenen Versuche). Wir mußten uns daher zunächst auf das Chlorid der Monophenylmethanmonosulfosäure, das Benzylsulfochlorid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$ , beschränken; es zeigte sich, daß der eine Phenylrest völlig für die beabsichtigte Wirkung genügt: bei der Einwirkung von Triäthylamin wird — selbst in einem indifferenten Verdünnungsmittel — fast quantitativ Chlorwasserstoff herausgenommen. Das erwartete Phenylsulfen,  $C_6H_5 \cdot CH : SO_2$ , war aber nicht zu fassen, ebensowenig ein Polymeres: das zweite Reaktionsprodukt war vielmehr schwefelfrei und bestand aus Stilben. Hier machte sich also die relativ lockere Bindung der Sulfogruppe an Kohlenstoff im Vergleich zur Carbonylgruppe bemerkbar; man kann wohl an-

<sup>1)</sup> Die beiden letzten Mitteilungen siehe B. 43, 834 [1910] und A. 378, 261 ff [1911].

<sup>2)</sup> B. 43, 2741 [1910].

nehmen, daß das intermediär gebildete Sulfen schnell Schwefeldioxyd abspaltet, worauf das zunächst entstandene Phenylmethylen sofort zu Stilben polymerisiert wird im Sinne des Schemas:



Tatsächlich riecht das Reaktionsgemisch deutlich nach schwefliger Säure.

Die neue Tertiärbasen-Reaktion ist inzwischen mit komplizierteren Sulfochloriden ausgeführt worden in der Hoffnung, dabei ein Sulfen oder ein schwefelhaltiges Umwandlungsprodukt desselben zu fassen; hierbei stießen wir in der Campher-Reihe auf einen ganz absonderlichen Reaktionsverlauf, über den wir demnächst an anderem Orte berichten werden.

#### Benzylsulfochlorid und Triäthylamin.

In einem mit Rückflußkühler und Chlorcalcium-Rohr versehenen Erlenmeyer-Kolben, in welchem die Luft durch trocknen Wasserstoff verdrängt war, wurde zu 7.5 g Triäthylamin — verdünnt mit wenig trockenem Benzol — eine konzentrierte Lösung von 13 g Benzylsulfochlorid in Benzol allmählich hinzugegeben; schon der erste Tropfen erzeugt einen farblosen Niederschlag von salzsaurem Triäthylamin. Mit Rücksicht auf die bald auftretende Wärmeentwicklung ist gute Kühlung von außen erforderlich; man läßt über Nacht stehen und saugt dann den stark nach Schwefeldioxyd riechenden Krystallbrei ab, derselbe wird dann noch ca. 10 Stunden mit siedendem Benzol extrahiert, in Wasser gelöst, event. filtriert und durch Eindampfen wiedergewonnen. Nach dem Trocknen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz ergaben sich 8 g salzsaures Triäthylamin vom Schmp. 253° (berechnet 9 g bei völliger Umsetzung). Das benzolische Filtrat hinterließ beim Verdunsten eine beinahe farblose, schmierige Masse, die nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol in prismatischen Krystallen herauskam. Die Substanz erwies sich als Stilben vom Schmp. 124—125°.

0.1007 g Sbst.: 0.3456 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 93.3, H 6.7.

Gef. » 93.6, » 6.9.

Die Benzolextrakte (s. o.) hinterließen nach dem Verdunsten eine rötlich gefärbte Masse, die zum größten Teil ebenfalls aus Stilben bestand; ein minimaler ätherunlöslicher Anteil erwies sich als ein Triäthylaminsalz, das nicht weiter untersucht werden konnte.

#### p-Toluolsulfochlorid und Triäthylamin.

Molekulare Mengen der Komponenten (Triäthylamin in geringem Überschuß) wurden unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln zusammen-

gebracht; nach erfolgter Auflösung des Säurechlorids ist keine Wärmetönung zu beobachten. Nach einigen Stunden wurde mit Benzol extrahiert; es hinterließ eine ganz geringe Menge eines farblosen Rückstandes, der sich durch den Schmelzpunkt (253°) als Triäthylaminhydrochlorid erwies; das Filtrat lieferte fast die ganze Menge des angewandten Toluolsulfochlorids zurück.

### A n h a n g.

#### Über die Sulfurierung des Diphenylmethans.

168 g Diphenylmethan — gelöst in der fünffachen Menge trocknen Chloroforms — wurden allmählich mit 150 g Chlorsulfonsäure versetzt; die sehr heftige Reaktion wird durch Eiskühlung gemäßigt. Nach mehrstündigem Stehen wird das Ganze auf Eis gegossen. Das Chloroform hinterließ beim Verdunsten geringe Mengen des schon von Lapworth<sup>1)</sup> beschriebenen Diphenylmethan-*o*-sulfons vom Schmp. 172° (Lapworth 170°), während die von minimalen Mengen<sup>2)</sup> unveränderten Diphenylmethans durch starkes Kühlen und Filtrieren befreite wäßrige Flüssigkeit die Sulfosäure enthielt; dieselbe wurde in der Siedebitze mit überschüssigem Bariumcarbonat versetzt und dann filtriert: beim Abkühlen schied sich aus dem Filtrat ein schwer lösliches Bariumsalz der Diphenylmethan-sulfosäure in körnigen Krystallen aus. Aus den Mutterlaugen kam beim Eindampfen ein — scheinbar — leichter lösliches Bariumsalz heraus; die beiden Salze erwiesen sich aber als gleich zusammengesetzt<sup>3)</sup>.

#### I. Analyse eines Gemisches:

0.4171 g Sbst.: 0.1464 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0900 g Sbst.: 0.0646 g BaSO<sub>4</sub>.  
— 0.3533 g Sbst. verloren bei 110° 0.0098 g H<sub>2</sub>O.

II. Analyse der schwerer löslichen Fraktion: 0.4222 g Sbst.: 0.1466 g BaSO<sub>4</sub>.

III. Analyse der leichter löslichen Fraktion: 0.2162 g Sbst.: 0.0748 g BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ba + H <sub>2</sub> O.	Ber. S 9.59, Ba 20.53,	H <sub>2</sub> O 2.85.
	Gef. » 9.85, » 20.66, 20.44, 20.37,	» 2.77.

Die Ausbeute an Bariumsalz dieser Diphenylmethan-monosulfosäure beträgt 81.7% der Theorie.

Die durch Umsetzung mit Schwefelsäure gewonnene freie Sulfosäure wird nach dem völligen Trocknen im Exsiccator aus Benzol

<sup>1)</sup> Vergl. Soc. 73, 408 [1898].

<sup>2)</sup> Nach Lapworth bleibt ein großer Teil Diphenylmethan unverändert.

<sup>3)</sup> Lapworth (loc. cit.) erhielt ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure.

umkrystallisiert und bildet fast farblose, sehr hygroskopische Nadeln vom Schmp. 94—96°. Die Ausbeute an freier Säure beträgt 75% der Theorie.

0.1488 g Sbst.: 0.3106 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O. — 0.2276 g Sbst.): 0.4726 g CO<sub>2</sub>, 0.1087 g H<sub>2</sub>O. — 0.1642 g Sbst.: 0.1444 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1520 g Sbst.: 0.1333 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S + 1½H<sub>2</sub>O. Ber. C 56.72, H 5.45, S 11.63.  
Gef. » 56.93, 56.66, » 5.23, 5.34, » 12.07, 12.04.

Eine direkte Krystallwasser-Bestimmung ließ sich nicht ausführen.

Überführung in *p*-Oxy-diphenylmethan: Die Sulfosäure wurde mit der 10-fachen Menge Ätzkali eine Viertelstunde lang bei 280° geschmolzen (bei niedrigerer Temperatur erfolgt überhaupt keine nennenswerte Umsetzung, bei höherer Temperatur verläuft die Reaktion in anderer Richtung). Die wäßrige Lösung der Kalischmelze ließ beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen gelblichen Niederschlag fallen, der nach gutem Abpressen auf dem Tonteller aus heißem Ligroin umkrystallisiert wurde: lange Nadeln vom Schmp. 84°, identisch mit *p*-Oxydiphenylmethan<sup>2)</sup>.

0.1524 g Sbst.: 0.4735 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 84.78, H 6.52.  
Gef. » 84.74, » 6.53.

Überführung in Diphenylmethan: 3 g Sulfosäure wurden mit 10 g Wasser ca. 8 Stunden im Schießrohr auf 240° erhitzt; beim Öffnen des Rohres ergab sich bereits ein starker Geruch nach Diphenylmethan zu erkennen, das mit Wasserdämpfen übergetrieben, in wenig Äther aufgenommen, destilliert und schließlich gewogen wurde. In dem wäßrigen Rückstande wurde eine Schwefelsäure-Bestimmung ausgeführt:

3 g Sulfosäure ergaben:

	Berechnet.
Diphenylmethan 1.8 g . . .	1.8 g
Bariumsulfat 2.3 g . . .	2.5 »

Die Einwirkung von Natriumsulfit auf Diphenylchlor- bzw. -brommethan führt ebenfalls nicht zu der gewünschten Sulfosäure, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.SO<sub>3</sub>H, vielmehr bildet sich hierbei stets Benzhydrolyäther. Diphenylchlormethan wurde mit einer 20-prozentigen Natriumsulfitlösung drei Stunden auf 120—125° erhitzt, während Diphenylbrommethan mit einer sehr konzentrierten Sulfitlösung ca.

<sup>1)</sup> Dieses Analysenmaterial hatte 3 Monate im evakuierten Exsiccator gestanden.

<sup>2)</sup> Vergl. Rennie, Soc. 41, 34.

12 Stunden gekocht wurde. Der aus Alkohol umkrystallisierte Benzhydroläther zeigte den Schmp. 109°.

0.1470 g Sbst.: 0.4801 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O. — 0.1109 g Sbst.: 0.3612 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.1, H 6.3  
Gef. » 89.07, 88.88, » 6.52, 6.36.

Straßburg, Chemisches Universitätsinstitut, im Januar 1911.

## 26. C. Liebermann und M. Zsuffa: Zur Carboxylierung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 19. Jan. 1911; vorgetr. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

*Meso*-(9)-Anthracencarbonsäure (Anthroesäure) haben seinerzeit C. Graebe und C. Liebermann<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Anthracen mit Phosgen auf 200° dargestellt. Anthracen war damals, entgegen den unrichtigen Angaben Harnitzkis, der einzige Kohlenwasserstoff, der sich so carboxylieren ließ, da die Friedel-Craftssche Reaktion mit Aluminiumchlorid viel späteren Datums ist<sup>2)</sup>. Aber auch diese Reaktion ist für die Säuresynthesen nur ausnahmsweise brauchbar<sup>3)</sup> und gibt meist nur Spuren von Säuren, da sie meist über die Säurechloride hinaus zu den Ketonen fortschreitet. Gattermann<sup>4)</sup> hat aus diesem Grunde seine Harnstoffchlorid-Methode ausgearbeitet und mit gutem Erfolge auch für einige mehrkernige Kohlenwasserstoffe zur Anwendung gebracht. Auch Grignards Methode ist in einigen Fällen, indessen auf das Anthracen und ähnliche Kohlenwasserstoffe noch nicht, angewendet worden.

In der Absicht, eine bequemere als die bisherigen Carboxylierungsmethoden zunächst für das Anthracen zu finden, haben wir uns mit der Einwirkung des zwar schon von Fauconnier<sup>5)</sup> entdeckten, aber erst durch die neueren schönen Arbeiten von Staudinger<sup>6)</sup> zugänglich gewordenen Oxalylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe beschäftigt, weil aus Staudingers Arbeiten, wie auch dieser schon angibt, hervorgeht, daß es vielfach als Phosgen wirkt. Das Oxalylchlorid ist durch seine leichte Darstellbarkeit nach Staudinger, seine bequeme Handhabung und, da es auch käuflich beschafft werden

<sup>1)</sup> B. 2, 678 [1869].    <sup>2)</sup> C. r. 84., 1392, 1459 [1877].

<sup>3)</sup> B. 10, 1854, 2173 [1877]; 12, 1968 [1879].    <sup>4)</sup> A. 244, 47 [1887].

<sup>5)</sup> C. r. 114, 122 [1892].    <sup>6)</sup> B. 41, 3558 [1908]; 42, 3485, 3966 [1909].