

131 Wilhelm Steinkopf, Walter Mieg und Julius Herold: Synthetische Notizen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für phys. Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem und aus dem Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 21. April 1920.)

Im Folgenden soll über einige teils neue, teils nach modifizierten Verfahren dargestellte Verbindungen berichtet werden, die gelegentlich größerer Arbeiten erhalten wurden.

1. Über einige Alkyl-schwefelsäurechloride.

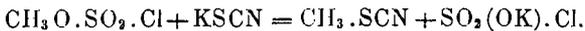
Von Alkyl-schwefelsäurechloriden ist anscheinend bisher nur das Methyl- und Äthylderivat beschrieben worden. Wir haben die Darstellung höherer Homologe durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die entsprechenden Alkohole versucht und dabei in einem Falle das *n*-Propyl-Derivat als eine im Wasservakuum unzersetzt siedende Flüssigkeit erhalten können. Als wir aber zur Nachholung einer versehentlich unterlassenen Analyse den Versuch, allerdings mit anderem Sulfurylchlorid und anderem Propylalkohol, wiederholten, trat stets, trotz Anwendung besonders gereinigter sowohl von Schuchardt wie von Kahlbaum bezogener Ausgangsmaterialien, beim Destillieren im Vakuum schon bei schwachem Erwärmen weitgehende Zersetzung unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung ein. Wahrscheinlich spielen schon sehr geringe Mengen katalytisch wirkender Verunreinigungen hierbei eine wesentliche Rolle, so daß das Gelingen des einen Versuches zur Darstellung des wohl sehr labilen *n*-Propyl-schwefelsäurechlorides als ein besonderer Zufall angesehen werden muß. Die aus der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Isopropylalkohol und Isoamylalkohol unter Chlorwasserstoff-Entwicklung entstehenden Rohprodukte, die offenbar die entsprechenden Alkyl-schwefelsäurechloride enthielten, ließen sich ebenfalls nicht ohne Zersetzung destillieren und zersetzten sich sogar beim Stehen bei Zimmertemperatur unter Dunkelfärbung und Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Glykol-chlor- und -bromhydrin reagierten dagegen mit Sulfurylchlorid unter fast quantitativer Bildung des ω -Chlor- bzw. ω -Bromäthyl-schwefelsäurechlorides, beides Körper, die, ebenso wie das Propylderivat, die Augen recht unangenehm zu Tränen reizen.

Ohne Erfolg wurden ferner folgende Körper mit Sulfurylchlorid umzusetzen versucht: Glykolsäure-äthylester, Glykol-monoacetat, Milchsäure-methyl- und -äthylester. Auch bei diesen trat Reaktion unter

Abspaltung von Chlorwasserstoff ein, aber die Rohprodukte zersetzten sich alle, sowohl beim Destillieren im Vakuum, als auch beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch Versuche zur Darstellung des Methyl-schwefelsäurebromids aus dem Chlorid mit Bromwasserstoff oder aus methylschwefelsäurem Natrium mit Phosphorpentabromid bezw. mit Brom und Phosphor führten nicht zum Ziele. An Stelle des erwarteten Methylschwefelsäure-rhodanids konnte bei der Reaktion zwischen dem Chlorid mit Rhodankalium in acetonischer Lösung nur Methylrhodanid nachgewiesen werden, so daß die Reaktion in folgendem Sinne verlaufen zu sein scheint:



Auf Phenol wirkt Sulfurylchlorid nur chlorierend ein; wahrscheinlich bildet sich dabei vorwiegend *o*-Chlorphenol, vielleicht neben 2,4-Dichlorphenol, auf dessen Anwesenheit wenigstens der Siedepunkt des entstandenen Produktes von 210—213° hinwies. Auch mit Phenolnatrium in Benzolverdünnung wurden nur Chlorphenole erhalten. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phenylschwefelsaures Kalium ergab ein bei 143—145° (45 mm) siedendes Öl, das kein Schwefelsäurederivat, sondern seinen Reaktionen nach wahrscheinlich Phenylphosphorsäuredichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{POCl}_2$, war.

n-Propylschwefelsäurechlorid, $\text{SO}_2(\text{Cl})\cdot\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$: 40 g Propylalkohol wurden zu 90 g Sulfurylchlorid unter Eiskühlung und Schütteln zutropfen gelassen; dabei entwich viel Chlorwasserstoff, der im Vakuum völlig entfernt wurde. Ausbeute 98 g Rohprodukt. Das meiste siedete bei 70—72° (20 mm), wobei sich nur ein kleiner Teil zersetzte.

Bei mehrfachen Wiederholungen des Versuches auch unter den verschiedensten Bedingungen trat stets beim Destillieren völlige Zersetzung ein.

ω -Chloräthylschwefelsäurechlorid, $\text{SO}_2(\text{Cl})\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$: Zu 16 g Glykolchlorhydrin werden langsam unter Schütteln 30 g Sulfurylchlorid gegeben. Geringe Erwärmung wird durch zeitweises Kühlen gemildert. Lebhaftes Chlorwasserstoff-Entwickeln; durch halbstündiges Stehen im Vakuum zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 35—40° wird dieser sowie überschüssiges Sulfurylchlorid völlig entfernt. Ausbeute an Rohprodukt gleich der theoretischen. Im Wasservakuum ging nach geringem Vorlauf fast alles bei 89—94° über. Der Körper ähnelt im Geruche dem Chlorpikrin.

0.2368 g Sbst.: 0.3852 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$. Ber. Cl 39.67. Gef. Cl 40.20.

Bei längerem Stehen in verschlossenem Gefäß zersetzt sich der Körper unter Dunkelfärbung und Bildung von Chlorwasserstoff.

ω -Bromäthyl-schwefelsäurechlorid, $\text{SO}_2(\text{Cl})\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$:
Zu 38 g Sulfurylchlorid läßt man langsam unter Eiskühlung 32 g
Äthylen-bromhydrin tropfen. Weiterverarbeitung wie beim Chlorderivat;
Sdp. = 100—105° (18 mm). Ausbeute ist quantitativ.

0.3707 g Stbst.: 0.4055 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClBrS}$. Ber. S 15.45. Gef. S 15.02.

2. Phenyl-brom-acetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CN}$.

Reiner¹⁾ hat die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid untersucht. Er fand, daß bei einer Reaktionstemperatur von 160—180° neben kohligen Produkten in der Hauptsache Dicyan-stilben entsteht, während bei 120—130° nur bromhaltige, die Augen außerordentlich angreifende Produkte gebildet werden. Das flüssige Reaktionsprodukt schied bei längerem Stehen — rascher beim Versetzen mit Äther — Krystalle ab, die Reiner als Phenyl-brom-acetimidchlorid anspricht, während nach dem Verdampfen des Äthers aus dem Filtrat ein Öl entstand, das er nicht reinigen konnte, da es sich bei 150° zersetzte, und von dem er annimmt, daß es Phenyl-brom-acetonitril sei, da es beim Erhitzen auf 160—170° unter Bromwasserstoff-Abspaltung in Dicyan-stilben überging. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen konnte nicht nur die Ausbeute an diesem Öle erhöht, sondern auch eine Reinigung desselben erzielt werden, so daß durch die Analyse die Richtigkeit der Reinerschen Annahme bewiesen werden konnte.

In 117 g Benzylcyanid, die auf 105° erhitzt waren, wurde Brom in Dampfform eingeleitet unter Belichtung mit einer 1000-kerzigen Osram-Azo-Lampe. Nach einigen Minuten setzte unter Temperatursteigerung Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Durch zeitweiliges Entfernen des Ölbad es wurde die Innentemperatur auf 100—105° gehalten. Im ganzen wurden 53 ccm Brom in 2 Stunden verdampft. Zur Entfernung gelösten Bromwasserstoffes wurde durch die erkaltete Masse 2½ Stunden trockne Luft geleitet. Ausbeute an Rohprodukt 210 g (Theorie 196 g). Hellbraunes Öl, in dem weiße Krystalle in geringer Menge suspendiert waren. Von diesen wurde nach dem Stehen über Nacht abfiltriert und das erhaltene Rohprodukt zunächst durch Wasserdampf-Destillation, wobei es nur träge überging, oder durch viertelstündiges Ausschütteln mit Normal-Sodalösung (auf 100 g Öl 200 ccm Soda) einer Vorreinigung unterworfen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verjagt und das verbleibende Öl im luftverdünnten Raume fraktioniert. Das zwischen 125 und 135° (12 mm) aufgefangene, gelb-

¹⁾ Reiner, B. 14, 1797 [1881].

liche Öl wurde analysiert. Ausbeute 37 g. Die Hauptmenge siedete bei 132—134°.

0.1838 g Sbst.: 0.1744 g AgBr.

C_8H_6NBr . Ber. Br 40.8. Gef. Br 40.3.

3. Tribrom-essigsäure-bromid, $CBr_3 \cdot COBr$,

ist bisher durch Bromieren von Acetylbromid unter Druck bei 200° dargestellt worden¹⁾. Einfacher erhält man es aus Tribrom-essigsäure und Phosphortribromid: 25 g Tribrom-essigsäure werden mit 10 g Phosphortribromid in einem Kolben mit Steigrohr erhitzt. Nach einigen Stunden trübt sich die Flüssigkeit, und es scheiden sich Krusten von phosphoriger Säure ab. Die Erhitzung darf nicht so weit getrieben werden, daß Zersetzung unter Bildung von Brom eintritt. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet; nach dem Erkalten wird von der phosphorigen Säure abgegossen und durch Asbest filtriert. Beim Fraktionieren des Filtrates geht der Hauptanteil konstant bei 88—90° (12 mm) über. Siedepunkt unter Atmosphärendruck = 210—215°. Ausbeute 48 g Bromid aus 50 g Säure

0.3661 g Sbst.: 0.7594 g AgBr.

C_2OBr_4 . Ber. Br 88.0. Gef. Br 88.27.

4. α -Brom- α -isonitroso-aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CBr \cdot N \cdot OH$,

das nach dem Verfahren von Ponzio und Charrier²⁾ durch vorsichtiges Behandeln von Aceton mit konzentrierter und rauchender Salpetersäure, mehrtägiges Stehenlassen, Versetzen mit Wasser, Ausäthern und Behandeln des Ätherrückstandes mit Bromwasserstoffsäure erhalten worden ist, kann auch in ganz analoger Weise gewonnen werden, wie Sandmeyer³⁾ die entsprechende Chlorverbindung dargestellt hat:

Nach der Sandmeyerschen Vorschrift wurde aus 29 g salpetriger Säure (aus Arsenik und Salpetersäure) und 29 g Aceton Isonitrosodiaceton-nitrat dargestellt. Zn diesem wurden in einem Fraktionierkolben ein Gemisch von 25 ccm Bromwasserstoffsäure (1.78) und 50 ccm Wasser gegeben. Es bildeten sich zwei Schichten. Mit freier Flamme wurde solange vorsichtig erwärmt, bis lebhaftes Perlen der Flüssigkeit eintrat. Dann erfolgte bald wie beim Chlorprodukt (Sandmeyer, a. a. O.) unter Selbsterwärmung lebhafte Reaktion; eine geringe Menge Flüssigkeit destillierte über, und unter Verschwinden der zweiten

¹⁾ Gal, A. 129, 56 [1864].

²⁾ Ponzio und Charrier, G. 37, II 99 (C. 1907, II 890).

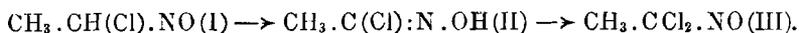
³⁾ Sandmeyer, B. 20, 639 [1887].

Schicht färbte sich der Kolbeninhalt bräunlich-rot. Beim Abkühlen in Eis schied sich eine Krystallmasse aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde.

Aus dem Filtrat davon konnte durch Ausäthern eine weitere Menge gewonnen werden. Ausbeute im ganzen 15.g. Schmp. nach dem Krystallisieren aus Benzol: 123—125°; angegeben für Brom-isonitroso-aceton: 123—124°.

5. α, α -Dichlor- α -nitroso-äthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NO}$.

Piloty und Steinbock¹⁾ haben durch Chlorieren einer wäßrigen Lösung von Acetaldoxim Monochlor-nitroso-äthan (I) erhalten, das sich sehr leicht schon beim Stehen in ätherischer Lösung in das isomere Acet-hydroximsäure-chlorid (II) umlagert. Durch weitere Chlorierung dieses Körpers gewannen sie das Dichlor-nitroso-äthan (III):



Handelt es sich nur um die Darstellung des letzten Körpers, so isoliert man besser die Zwischenprodukte nicht, da die Ausbeute hierbei recht mäßig ist (aus 120 g Acetaldehyd bestenfalls 29 g Dichlor-nitroso-äthan), sondern arbeitet so, daß in derselben Lösung sowohl die Umlagerung des primär entstehenden Monochlorkörpers wie die Weiterchlorierung des Hydroximsäurechlorides erfolgt, was man in einfacher Weise durch Chlorieren in so starker Verdünnung erreicht, daß das primäre Produkt nicht zur Ausscheidung kommt:

Die wie bei Piloty und Steinbock aus 120 g Acetaldehyd hergestellte Acetaldoxim-Lösung wird mit konz. Salzsäure nach dem Erkalten schwach angesäuert, dann mit Eis auf 8 Liter verdünnt; durch die Masse wird lebhaft Chlor geleitet. Das dabei sich abscheidende blaue Öl wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Man erhält 53 g Dichlor-nitroso-äthan vom Sdp. 67—69°. Nebenprodukt ist ein farbloses Öl, das sich vielleicht beim Arbeiten unter völligem Lichtabschluß vermeiden ließe.

¹⁾ Piloty und Steinbock, B. 35, 3113 [1902].