

335. M. Krajčinović: Über die Produkte der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Acetylchlorid bei verschiedenen Temperaturen. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Laborat. für organ. Chem. d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Jugoslawien.]
(Eingegangen am 6. Juli 1926.)

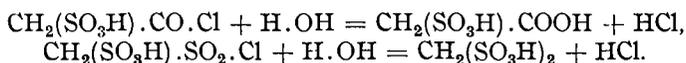
Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war die Isolierung und Identifizierung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf Acetylchlorid bei verschiedenen Temperaturen und die Erklärung ihrer Entstehung. In dem mir zugänglichen Literatur-Material konnte ich hierüber nichts finden¹⁾.

Ich untersuchte zunächst diejenigen Reaktionsprodukte, welche bei den Temperaturen 20°, 45°, 60°, 100° und 140° entstehen, obwohl beide Substanzen schon bei -10° miteinander reagieren. Die Reaktion vollzieht sich allmählich und langsam unter beständiger Entwicklung von HCl. Bei höheren Temperaturen konnten neben HCl auch SO₂, CO₂ und Cl₂ konstatiert werden.

Auf Grund der isolierten Sulfonsäuren könnte dieser Reaktionsverlauf durch folgende Gleichungen erklärt werden:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} + \text{HCl}^2)$,
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ wandelt sich oberhalb 45° in $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ um²⁾,
3. $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ gibt mit $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ bei Temperaturen über 60° $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{HCl}$.

Die Endprodukte unter 2. und 3. geben mit Wasser Sulfo-essig- und Methionsäure:



Aus dem Reaktionsgemisch, das zwei Wochen bei 20° gestanden hatte, konnten nur sehr kleine Mengen von Sulfo-essigsäure isoliert werden. Demzufolge bildet sich die Sulfo-essigsäure größtenteils erst über 45° (nach 2.). Das entstandene Hauptprodukt — bei 20° — ist eine leicht lösliche, sirupartige Säure, deren Bariumsalz nicht kristallisiert und sich mit Knochenkohle nicht entfärben läßt.

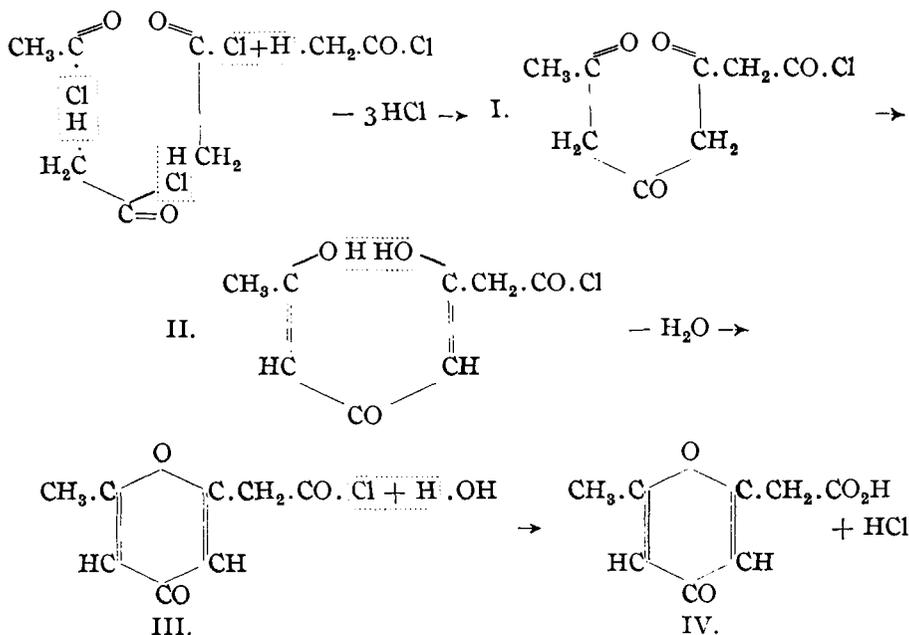
Die unter 1. angeführte Reaktion ist die primäre, wobei das entstandene Produkt $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ unter Einwirkung von einer der beiden Komponenten weiter reagieren kann. Bei erhöhter Temperatur kann dieses Zwischenprodukt außerdem auch selbst eine Umlagerung erleiden.

Das Kondensationsprodukt von der empirischen Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, das bei Temperaturen über 60° erhalten wurde, konnte aus dem Reaktionsgemisch mit Benzol extrahiert werden. In kleinen Mengen bildet sich diese Verbindung auch bei 45°, aber erst nach etwa 30 Stdn. Auf Grund seiner physikalischen Konstanten (Schmp. 99°, sehr leichte Löslichkeit in C_6H_6 , CHCl_3 und warmem Wasser) und seiner chemischen Reaktionen (Verhalten bei höherer Temperatur, gegen Phenyl-hydrazin, konz. Barytwasser usw.) wurde dieses Produkt mit der 2-Methyl-1.4-pyron-6-essigsäure von

¹⁾ Event. vergl. Baumstark, A. 140, 81.

²⁾ vergl. H. J. Backer und W. G. Burgers, C. 1925, I 2367.

Feist³⁾ und J. N. Collie⁴⁾ identifiziert. Die Bildung dieses Kondensationsproduktes aus Acetylchlorid unter Einwirkung von Chlor-sulfonsäure könnte man auf folgende Weise erklären:



Beschreibung der Versuche.

Unter Abschluß der Luft-Feuchtigkeit, welche die Reaktions-Komponenten zersetzt, wurde dem Acetylchlorid sehr langsam (innerhalb 1 bis 2 Tagen) bei gewöhnlicher Temperatur unter Rückfluß-Kühlung Chlor-sulfonsäure tropfenweise zugesetzt.

Bei den Untersuchungen bei höheren Temperaturen (45°, 60°, 100° und 140°) wurde die Reaktion zunächst bei gewöhnlicher Temperatur bis zur möglichsten Vollendung sich selbst überlassen und erst dann das Gemisch allmählich auf die höhere Temperatur gebracht. Dadurch wurde das Entweichen von Acetylchlorid verhindert.

Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis oder in viel kaltes Wasser vorsichtig eingegossen und das dabei entstandene Produkt oftmals mit Benzol extrahiert; HCl und C₂H₄O₂ wurden durch Wasserdampf-Destillation oder Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt, die freie H₂SO₄ mit Baryt gefällt und das Filtrat in der Wärme schwach alkalisch gemacht. Im Filtrat befanden sich dann die löslichen Bariumsalze der Sulfonsäuren. Die aus dem eingengten Filtrat ausgeschiedenen Krystalle wurden abermals gelöst, mit Knochenkohle entfärbt und durch fraktionierte Krystallisation getrennt.

Der Einfluß der Temperatur und der Zeit auf die Bildung der Sulfonsäuren möge durch folgende Versuche erläutert werden: Innerhalb 4 Stdn. bei 60° bildet sich nur Sulfo-essigsäure. Innerhalb 12 Stdn. bei 60° entsteht ein Gemisch von Sulfo-essig- und Methionsäure, innerhalb 2 Stdn. bei 100° eben-

³⁾ Feist, A. 257, 286.

⁴⁾ J. N. Collie und T. P. Hilditch, C. 1907, II 38.

falls ein Gemisch von Sulfo-essig- und Methionsäure; innerhalb 14 Stdn. bei 100° bildet sich nur Methionsäure.

Die Reaktion verläuft also sukzessive, und es ist wahrscheinlich, daß sich bei längerer Einwirkung bei 60° ebenfalls nur die Methionsäure bilden wird.

5 Analysen des Bariumsalzes der Methionsäure ($\text{CH}_2\langle\text{SO}_3\rangle\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$) gaben im Durchschnitt folgende Werte:

Ber. C 3.45, H 1.74, S 18.44, Ba 39.53, H₂O 10.37.

Gef. „ 3.47, „ 1.75, „ 18.37, „ 39.55, „ 10.43.

Aus dem Ba-Gehalt berechnet sich das Molekulargewicht zu 347.35 (theoret. Wert 347.54).

Analog führten 5 Analysen des Bariumsalzes der Sulfo-essigsäure ($\text{CH}_2\langle\text{CO}_2\rangle\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$) im Durchschnitt zu folgenden Resultaten:

Ber. C 8.18, H 1.37, S 10.92, Ba 46.81, H₂O 6.14.

Gef. „ 8.15, „ 1.42, „ 10.87, „ 46.72, „ 6.20.

Aus den Ba-Prozenten berechnet sich das Molekulargewicht zu 294 (theoret. Wert 293.5).

3 Elementar-Analysen des Kondensationsproduktes $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ lieferten folgende Durchschnittswerte:

Ber. C 57.13, H 4.79. Gef. C 57.21, H 4.80.

Die Titration der Säure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ mit n_{10} -NaOH ergab das Molekulargewicht 168 (theoret. Wert 168).

Die Ausbeute an dieser Säure — auf Acetylchlorid berechnet — beträgt ca. 3%.

Die Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf andere Säurechloride behalte ich mir vor.

Zagreb, den 2. Juli 1926.

336. H. Ley und F. Volbert: Lichtabsorption einfacher Amine im Ultraviolett¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 24. Juli 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe von Messungen der Lichtabsorption aliphatischer Amine im Ultraviolett nach einer photographisch-photometrischen Methode mitgeteilt und zunächst über Bestimmungen am Piperidin und Benzylamin berichtet. Ausschlaggebend für die Wahl dieser Amine war die Beziehung derselben zu gewissen Amino-säuren, von denen die Piperidino-essigsäure schon früher²⁾ untersucht wurde, und vor allem die Tatsache, daß Piperidin noch in dem leicht zugänglichen Gebiete des ultravioletten Spektrums absorbiert.

Die Resultate sind zunächst in Absorptions-Kurven dargestellt, in denen die Abhängigkeit der Molarextinktion ϵ von der Wellenzahl $1/\lambda$ bzw. der Frequenz $\nu \cdot 10^{-12}$ ausgedrückt wird. Die Molarextinktion steht zu dem

¹⁾ Die vorliegende Untersuchung zusammen mit Abhandlung: *Ztschr. wiss. Photogr.* **23**, 41 [1924], bildet den wesentlichen Inhalt einer bei der Phil. Fakultät in Münster eingereichten Doktor-Dissertation.

²⁾ Ley und Zschacke, *B.* **57**, 1700 [1924].