

Tabelle II.

	pH der Vergl.- Lösung	Abstand von der Keilmitte	pH ^{1/2}	pH der Vergl.- Lösung	Abstand von der Keilmitte	pH ^{1/2}	Halb- wert- Stufe
x-Naphthol-Orange ..	8.2	-0.06	8.26	8.3	+0.02	8.28	8.27
		0.08			0.02		
		0.05			0.02		
Methyl-	8.2	-0.07	8.27	8.3	+0.07	8.23	8.25
		0.06			0.07		
		0.08			0.06		
Äthyl-	8.2	-0.02	8.22	8.3	+0.06	8.24	8.23
		0.03			0.06		
		0.01			0.05		
Propyl- ¹¹⁾	8.2	-0.08	8.26	8.3	+0.03	8.28	8.27
		0.06			0.02		
		0.05			0.02		
Butyl- ¹¹⁾	8.2	-0.15	8.33	8.41	+0.09	8.33	8.33
		0.12			0.08		
		0.13			0.07		
Hexyl- ¹¹⁾	8.2	-0.06	8.26	8.3	+0.02	8.28	8.27
		0.08			0.02		
		0.06			0.02		

Eine spektrographische Untersuchung der beschriebenen Stoffe wurde von uns noch nicht durchgeführt. Hr. Privatdozent Dr. A. Weißberger, Leipzig hat sich freundlichst bereit erklärt, sie in Angriff zu nehmen, und wird von sich aus darüber berichten.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit zu bestem Danke verpflichtet.

14. Ernst Müller und Hermann Raudenbusch: Über α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid.

(Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

Bei der Chlorierung von β -Tri-thioacetaldehyd in wäßriger Aufschlammung erhielten E. Müller und G. Schiller¹⁾ ein stechend riechendes Öl, dessen Reaktionsfähigkeit gegen Ammoniak, Anilin, Hydrazin und Phenyl-hydrazin vermuten ließ, daß es sich um ein Sulfochlorid handle. Die Analyse des Öles hatte diese Annahme bestätigt: sie stimmte auf ein Chlor-äthan-sulfochlorid. Die Einwirkung von Chlor auf den Tri-thioacetaldehyd war aber damals nicht näher untersucht worden. Die nachstehende Abhandlung enthält nun die Ergebnisse neuerer Untersuchungen über diese Reaktionen.

Das bei der erschöpfenden Chlorierung von β -Tri-thioacetaldehyd erhaltene Öl siedet unter 13 mm Druck bei 70°. Es kann also nicht identisch

¹¹⁾ Da die üblichen Indicator-Mengen zu starke Färbungen gaben, wurde nur $\frac{2}{3}$ davon angewandt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 116, 175 [1927].

sein mit dem in der Literatur bereits beschriebenen β -Chlor-äthan-sulfochlorid, das zwar dieselbe empirische Formel hat, aber ein abweichendes Verhalten zeigt und unter 30 mm Druck bei 125—127° siedet. Die von uns dargestellte Substanz konnte also nur noch α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid sein. Zu dieser Verbindung gelangt man auch, wie wir zeigen konnten, bei der Chlorierung von Tri-thioaldehyd in Eisessig. Da dieser Reaktionsverlauf durch geringe Mengen von Wasser ermöglicht sein konnte, wurde auch von uns eine Lösung von β -Tri-thioacetaldehyd in trockenem Tetrachlorkohlenstoff chloriert. Dabei entstand ein dunkelgelbes Öl, dessen Analyse die Formel $C_4H_3Cl_7S$ ergab. Es lag somit sehr wahrscheinlich ein durch 7 Chloratome substituiertes Diäthylsulfid vor. α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid war nicht entstanden.

Bei der Einwirkung von Chlor auf den Thio-aldehyd in wäßriger Aufschlämmung entstehen außer dem Sulfochlorid noch Schwefelsäure und Essigsäure. Die Ausbeute beträgt daher nur etwa 50% der theoretisch möglichen.

Auch bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf den Thio-aldehyd wird das α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid neben anderen Stoffen gewonnen. Die Bildung von Schwefel- und Essigsäure wird jedoch bei dieser Reaktion weitgehend bevorzugt. Auch fertig gebildetes Sulfochlorid wird von freier unterchloriger Säure viel leichter unter Oxydation zerstört als durch wäßrige Chlor-Lösung.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sich das Sulfochlorid leicht auf. Beim Kochen mit Wasser jedoch wird es zersetzt, wobei α -Chlor-äthan- α -sulfonsäure entsteht. Das Sulfochlorid verhält sich gegen Wasser also ebenso wie das isomere β -Chlor-äthan- α -sulfochlorid²⁾.

Das α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid löst sich in Natronlauge und auch in Barytwasser. Mit Ammoniak entsteht das α -Chlor-äthan- α -sulfamid, während β -Chlor-äthan- α -sulfochlorid mit Ammoniak unter gleichen Bedingungen Äthan-sulfonimid gibt³⁾.

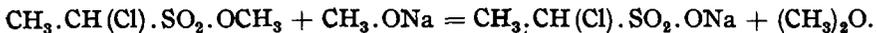
Durch Erhitzen des Sulfochlorids im geschlossenen Rohr mit Wasser findet ebenfalls nur Bildung von α -Chlor-äthan- α -sulfonsäure statt. Diese Säure ist in reinem Zustand eine fast farblose, in dicker Schicht schwach graubraune, ölige Flüssigkeit, die auch bei wochenlangem Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator nicht krystallisiert. Sie ist stark wasser-anziehend und kann von den letzten Resten Wasser auch im Vakuum bei 100° nicht befreit werden.

Kocht man das Sulfochlorid mit Äthylalkohol, so erfolgt keine Einwirkung, jedoch entsteht beim Erhitzen mit entwässertem Methylalkohol die Sulfonsäure. Wenn sich vielleicht auch anfänglich der Methylester der Sulfonsäure gebildet hatte, so war er wieder gespalten worden durch geringe Mengen von Wasser, die durch Einwirkung der bei der Ester-Bildung freiwerdenden Salzsäure auf Methylalkohol entstanden waren. Außer dieser Spaltung des Esters findet wohl auch eine unmittelbare Verseifung des Sulfochlorids statt; auch beim Erhitzen des Sulfochlorids mit Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 130° wird gleichfalls an Stelle des Esters die Säure erhalten.

²⁾ Kolbe, A. 122, 40 [1862].

³⁾ James, Journ. prakt. Chem. [2] 34, 350 [1886].

Wenn man Alkoholat an Stelle des Alkohols verwendet, wird keine Salzsäure gebildet, die sonst mit dem Alkohol unter Wasser-Bildung reagiert. Daher wurden zur Darstellung des α -Chlor-äthan-sulfonsäure-methyl-esters Alkoholat und Sulfochlorid zur Reaktion gebracht. Dabei erhielten wir den Ester fast rein im Gemisch mit geringen Mengen unveränderten Sulfochlorids. Daneben war aber auch hier α -chlor-äthan- α -sulfonsaures Natrium in ziemlicher Menge entstanden. Da der Versuch unter gänzlichem Ausschluß von Wasser ausgeführt worden und trotzdem ein Teil des Alkoholats zur Salzbildung verbraucht war, kann diese wohl nur nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Daß der Ester entstanden war, konnte, außer durch die Analyse, durch seine Verseifung und Überführung des abgespaltenen Methylalkohols in Formaldehyd gezeigt werden.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Chlor-äthan-sulfochloride verläuft ähnlich. Während beim β -Sulfochlorid dabei neben anderen Stoffen Äthylenchlorid entsteht⁴⁾, war von uns bei der Reaktion zwischen α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid bei 200° im geschlossenen Rohr Äthylidenchlorid erhalten worden:



Doch erfolgte die Zersetzung nur schwer. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, und beim Erhitzen von Phosphorpentachlorid mit etwas Sulfochlorid im Reagensglas löst sich jenes auf und krystallisiert beim Erkalten unverändert aus.

Bei allen bisher erwähnten Reaktionen hatte sich das α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid als normales Sulfonsäure-chlorid erwiesen. Wie die anderen Sulfochloride, entstand es auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der Sulfonsäure und wurde durch naszierenden Wasserstoff in gewöhnlicher Weise zu Mercaptan reduziert. Abweichend dagegen ist sein Verhalten gegen Zinkstaub, mit dem Sulfochloride gewöhnlich Sulfinsäuren liefern. α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid jedoch gibt bei der Behandlung mit Zinkstaub äthan-sulfonsaures Kalium, wenn man die nach beendigter Reaktion entstandene Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Diese Verbindung ist bisher lediglich als mit 2 Mol. Wasser krystallisierendes Salz beschrieben⁵⁾, während das von uns aus absol. Alkohol erhaltene Sulfonat kein Wasser enthält, wie sich außer durch die Analyse auch beim Schmelzen zeigte, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

Bei dieser Reaktion werden dem Molekül des α -Chlor-äthan- α -sulfochlorids also beide Chloratome durch Zink entzogen, und an deren Stelle treten die Bestandteile des Wassers. Spuren von Wasser sind für die Reaktion erforderlich. Denn sie verläuft wohl in Alkohol oder Aceton, nicht aber in vollkommen wasser-freien Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Benzol. In absol. Äther bleibt die Reaktion zunächst aus, setzt aber sofort ein, wenn man einen Tropfen Wasser zugibt.

⁴⁾ Koenigs, B. 7, 1163 [1874].

⁵⁾ Kopp, A. 35, 347; Löwig, Ann. Physik 49, 330.

Beschreibung der Versuche.

α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid aus Tri-thioacetaldehyd.

11 g β -Tri-thioacetaldehyd⁶⁾ wurden in 250 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Eiskühlung ein lebhafter Chlor-Strom eingeleitet. Die weiße Krystallmasse des Thio-aldehyds verwandelte sich im Laufe einiger Stunden in ein dickes, gelbes Öl. Nachdem 38 g Chlor aufgenommen waren, trennten wir das Öl von der wäßrigen Flüssigkeit, wuschen mit Wasser, nahmen mit Äther auf und trockneten diese Lösung mit entwässertem Glaubersalz. Nach dem Verdampfen des Äthers destillierte das Öl bei 13 mm Druck bei 70–71° über. Das Destillat ist in frischem Zustand eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die auch bei wochenlangem Aufbewahren unzersetzt und farblos bleibt. Erhalten wurden 14.5 g, entspr. rd. 50% Ausbeute.

0.1371 g Stbst.: 0.0745 g CO₂, 0.0329 g H₂O. — 0.1404 g Stbst.: 0.0762 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.1460 g Stbst.: 0.2583 g AgCl. — 0.2490 g Stbst.: 0.3508 g BaSO₄.

C₂H₄O₂Cl₂S. Ber. C 14.73, H 2.47, Cl 43.50, S 19.37.
Gef. „ 14.82, 14.87, „ 2.69, 2.78, „ 43.77, „ 19.37.

Die Chlor-Aufnahme erfolgt unter Wärme-Entwicklung, weshalb man gut kühlen muß. Eine schwache Erwärmung schadet indessen nichts. Bei 40–50° Außen-Temperatur dargestelltes Sulfochlorid zeigte ebenfalls bei der Destillation den Sdp.₁₃ 70°. Leitet man dagegen bei 80° Chlor in eine Aufschlammung von Thio-aldehyd, so zersetzt er sich unter Braunfärbung.

Auch die Chlorierung von α -Tri-thioacetaldehyd vom Schmp. 99–100° lieferte entsprechend dem bekannten gleichartigen Verhalten der beiden Formen reines α -Chlor-äthan-sulfochlorid.

Die Erfahrung zeigte, daß die beste Ausbeute an Sulfochlorid bei der Chlorierung kleiner Mengen (5–10 g) Thio-aldehyd erzielt wird, da hierbei die Wärme-Entwicklung gering ist. Während bei zu langer Einwirkung des Chlors das bereits gebildete Sulfochlorid weiter oxydiert wird, zersetzt sich das Reaktionsprodukt bei der Destillation, wenn die Chlorierung nicht bis zur völligen Sättigung ausgeführt war.

Chlorierung von Tri-thioacetaldehyd in Essigsäure: In die Lösung von 6 g β -Tri-thioacetaldehyd in 80 ccm reinstem Eisessig wurde trocknes Chlor bis zur Sättigung eingeleitet, wobei der Zutritt von Feuchtigkeit verhindert wurde. Ungefähr 22 g Chlor wurden aufgenommen. Die anfänglich farblose Lösung hatte sich dunkelgelb gefärbt. Sie wurde durch Eindampfen im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, das zurückbleibende gelbe Öl nach dem Entsäuern mit Sodalösung mit Äther aufgenommen und die Lösung dann mit Glaubersalz getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum wurden nach dem Verdampfen des Äthers etwa 3 g α -Chlor-äthan-sulfochlorid erhalten, das durch Darstellung seines Phenyl-hydrazids (Schmp. 118–119°) als solches erkannt wurde. Der Misch-Schmp. mit reinem α -Chlor-äthan-sulfonsäure-Phenyl-hydrazid stimmte damit überein.

Chlorierung von β -Tri-thioacetaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff: Heptachlor-diäthylsulfid. 11 g β -Tri-thioacetaldehyd wurden in 120 ccm frisch destilliertem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und einige Körnchen Jod zugesetzt. In diese Lösung wurde 5 Stdn. mäßig rasch Chlor eingeleitet. Anfangs erfolgte starke Absorption des Chlors, später trat lebhaftere

⁶⁾ Suyver, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 24, 381.

Entwicklung von HCl-Gas ein. Die Temperatur wurde dauernd unter 10° gehalten. Die anfänglich schwach gelbe Farbe der Lösung verwandelte sich im Laufe der Chlorierung in ein tiefes Rot. Nach 5 Stdn. war ein Überschuß von Chlor vorhanden. Hierauf wurde das Lösungsmittel abgedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde mit Wasser gewaschen, mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert. Dabei gingen zuerst Reste von Tetrachlorkohlenstoff farblos über, dann folgte eine einheitliche Fraktion eines gelben Öles vom Sdp.₁₁ $39-41^{\circ}$, während die übrigen, ebenfalls gelb gefärbten Anteile unter stetigem Ansteigen des Siedepunktes bis 70° destillierten. Die Hauptfraktion bestand aus 3 g eines bei nochmaliger Destillation konstant bei $35-36^{\circ}$ (9 mm) übergehenden gelben Öles von unangenehm durchdringendem Geruch.

0.1741 g Sbst.: 0.0849 g CO₂, 0.0222 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 0.1300 g BaSO₄. — 0.1499 g Sbst.: 0.4534 g AgCl.

C₄H₂Cl₂S. Ber. C 14.49, H 0.91, Cl 74.83, S 9.68. Gef. C 13.30, H 1.43, Cl 74.83, S 9.84.

β -Tri-thioacetaldehyd und Natriumhypochlorit: 200 ccm 2-n. Natriumhypochlorit-Lösung wurden zu einer gut gekühlten Aufschlammung von 5 g β -Tri-thioacetaldehyd in 50 ccm Wasser zugetropft und gleichzeitig unter Rühren Kohlensäure durchgeleitet. Als bald zeigten sich in der Flüssigkeit Öltropfen. Nach 2 Stdn. waren 140 ccm der Hypochlorit-Lösung eingetropft; das Reaktionsprodukt hatte sich als Öl abgesetzt. Nach 12-stdg. Stehen wurde mit Natronlauge neutralisiert, das Öl mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und im Vakuum destilliert. Nach dem Verdampfen des Äthers ging es bei $65-70^{\circ}$ (16 mm) über. Das Öl war α -Chlor-äthan-sulfochlorid. Dieses war aber, obwohl die Destillation ohne erkennbare Zersetzung verlaufen war, nicht vollkommen rein, sondern färbte sich unter Abgabe von Chlorwasserstoff langsam gelb und braun.

0.2585 g Sbst.: 0.3685 g AgCl. — 0.2875 g BaSO₄.

C₂H₄O₂Cl₂S. Ber. Cl 43.50, S 19.67. Gef. Cl 44.30, S 19.19.

α -Chlor-äthan- α -sulfamid, CH₃.CH(Cl).SO₂.NH₂: In die eisgekühlte Lösung von 2.5 g Sulfochlorid in 25 ccm absol. Äther wurde kurze Zeit trocknes Ammoniak eingeleitet. Sofort schied sich Chlorammonium aus. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung zum Verdunsten des Äthers zunächst an der Luft und dann der zurückbleibende Sirup im Schwefelsäure-Exsiccator stehen gelassen. Nach 1 Tage war die ganze Masse erstarrt. Erhalten wurden 1.5 g der schwach gelbrotten Verbindung, die sich leicht in Äther, Alkohol, Wasser und auch in einem Gemisch von Benzol und Alkohol löst; in Benzol allein dagegen ist sie schwer löslich. Schmp. 66° .

0.0936 g Sbst. (weiße Blätter aus Benzol): 0.0575 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.1061 g Sbst.: 0.0663 g CO₂, 0.0431 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 12.4 ccm N (18° , 744 mm). — 0.0842 g Sbst.: 0.0852 g AgCl. — 0.1048 g Sbst.: 0.1056 g AgCl.

C₂H₄O₂NCIS. Ber. C 16.72, H 4.21, N 9.76, Cl 24.70.

Gef. „ 16.76, 17.05, „ 4.21, 4.54, „ 9.66, „ 24.93, 24.93.

α -Chlor-äthan- α -sulfonsäure-Phenyl-hydrazid: Zu 3.2 g Sulfochlorid, die mit der 3-fachen Menge Alkohol verdünnt werden, gibt man 4.3 g Phenyl-hydrazin allmählich zu. Die Reaktion verläuft unter starker Wärme-Entwicklung, die durch langsame Zugabe von Phenyl-hydrazin und Kühlung gemildert wird, da die entstehende Verbindung hitze-empfindlich ist. Nach Zugabe von etwa der halben Menge Phenyl-hydrazin beginnt sich ein gelber Krystallbrei auszuschcheiden. Das bei der Reaktion entstehende Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat löst sich beim Zusatz von Wasser, so daß das Reaktionsprodukt abgesaugt werden kann. Man wäscht mit salzsäure-haltigem Wasser aus.

0.1225 g Sbst. (aus Alkohol): 13.4 ccm N (22° , 751 mm). — 0.1439 g Sbst.: 0.0887 g AgCl.

C₈H₁₁O₂N₂ClS. Ber. N 11.94, Cl 15.11. Gef. N 11.91, Cl 15.25.

α -Chlor-äthan- α -sulfonsäure.

Die für die Darstellung der α -chlor-äthan-sulfonsauren Salze verwendete rohe Sulfonsäure wurde aus dem Sulfochlorid erhalten durch Hydrolyse im geschlossenen Rohr bei 100° oder durch Umsetzung mit Bariumhydroxyd. Mit konz. Barytlauge geht α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid unter starker Erwärmung in Lösung. Das Barium wurde mit Schwefelsäure ausgefällt, der Überschuß von Schwefelsäure durch Schütteln mit Bleicarbonat entfernt, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat eingedampft. Nach dem Vertreiben der Salzsäure erhält man eine graubraune, dickflüssige, aus α -Chlor-äthan- α -sulfonsäure bestehende Substanz. Aus der Säure wurden das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Barium- und Silbersalz dargestellt⁷⁾. Um die Säure vollkommen rein zu gewinnen, wurde eine abgewogene Menge analysen-reines Bariumsalz in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates und dem Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade blieb die schwach graubraun gefärbte Sulfonsäure zurück. Auch nach langem Stehen über Schwefelsäure enthielt diese immer noch Wasser, wie die Analysen zeigten.

0.1385 g Sbst.: 0.1291 g AgCl. — 0.1323 g Sbst.: 0.2015 g BaSO₄.
C₂H₅O₃ClS. Ber. Cl 24.53, S 22.18. Gef. Cl 23.06, S 20.92.

Um die Reinheit der Sulfonsäure zu prüfen, wurde mit Soda genau neutralisiert, eingedampft und das erhaltene Natriumsalz nach dem Trocknen analysiert.

0.1633 g Sbst.: 0.0701 g Na₂SO₄. — Ber. Na 13.81. Gef. Na 13.90.

Zersetzung von α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid mit Alkohol.

1.5 g Chlorid wurden in 10 ccm wasser-freiem Methylalkohol gelöst und in einer trockenen Volhardschen Röhre 5 Stdn. auf 110 – 120° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre strömte unter starkem Druck ein Gas aus, das mit grüngesäuerter Flamme brannte und demnach Methylchlorid enthielt. Fing man die ausströmenden Gase in Wasser auf, so ließ sich darin HCl nachweisen; der Inhalt der Röhre war farblos. Auf dem Wasserbade wurde die Hauptmenge des Alkohols abgedampft und der zurückbleibende Sirup mit Wasser versetzt, worin er sich ohne Abscheidung eines Öles löste. Die sauer reagierende Lösung wurde mit Soda neutralisiert und nach dem Eindampfen das erhaltene Natriumsalz aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Es war α -chlor-äthan- α -sulfonsaures Natrium.

0.1659 g Sbst.: 0.0709 g Na₂SO₄. — Ber. Na 13.81. Gef. Na 13.84.

Mit absolutem Äthylalkohol verläuft die Reaktion in gleicher Weise, wie wir zeigen konnten.

 α -Chlor-äthan- α -sulfonsäure-methylester.

3.4 g Natrium wurden in 50 ccm entwässertem Methylalkohol gelöst und durch einen aufgesetzten Kühler allmählich 8.2 g α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid zugegeben. Dieses reagierte unter Zischen und starker Erwärmung mit dem Alkoholat, wobei sich ein weißer Krystallbrei ausschied. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Salzsäure eben neutralisiert und heiß filtriert. Beim Erkalten krystallisierte α -chlor-äthan- α -sulfonsaures Natrium aus.

⁷⁾ Raudenbusch, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1928.

1.15 g Natrium wurde durch Schütteln in siedend heißem Toluol pulverisiert. Nach dem Abgießen des Toluols wurde mit Äther gewaschen und mit insgesamt 70 ccm absol. Äther in einen Kolben gespült. Hierauf wurden 2 g Methylalkohol zugefügt und bis zu beendeter Umsetzung auf dem Wasserbade erhitzt. Die berechnete Menge Sulfochlorid (8.1 g) konnte auf einmal zugegeben werden, da die Reaktion träge verläuft. Nach 2 stdg. Erhitzen und Stehen über Nacht wurde von dem Krystallbrei abfiltriert, der entstanden war. Die ätherische Lösung ließ nach dem Verdampfen des Äthers eine gelbrote Flüssigkeit, die noch den stechenden Geruch des Sulfochlorids hatte, zurück. Durch Destillation wurde sie fraktioniert. Die bei 70–80° (13 mm) übergehenden Anteile enthielten das nicht umgesetzte Sulfochlorid. Im weiteren Verlauf der Destillation stieg der Siedepunkt gleichmäßig. Die höheren Fraktionen wurden mit der Ausbeute aus einem weiteren Versuch vereinigt und aufs neue fraktioniert. Aus der von der ätherischen Lösung abfiltrierten Krystallmasse konnte mit Alkohol 1.5 g α -chlor-äthan- α -sulfonsaures Natrium herausgelöst werden.

Die letzte Fraktion (zwischen 91–93°) wurde analysiert, 0.2124 g Sbst.: 0.1706 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1673 g Sbst.: 0.1605 g AgCl.

Ber. C 22.71, H 4.45, Cl 22.36. Gef. C 21.93, H 4.23, Cl 23.73.

Da diese Zahlen sich von den berechneten Werten immer noch etwas unterschieden, wurde der Ester außerdem durch Spaltung als solcher erkannt. Beim Erwärmen mit Natronlauge wurde er verseift und der Methylalkohol als Formaldehyd nachgewiesen. Sulfochlorid, mit Natronlauge ebenso behandelt, ließ keinen Methylalkohol entstehen.

Zersetzung von α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid mit Phosphor-pentachlorid.

4.2 g PCl₅ wurden mit 2.3 g α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid in ein Bombenrohr eingeschlossen und 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde dunkelbraun und gab beim Vermischen mit Wasser eine ölige Abscheidung. Am Geruch war zu erkennen, daß noch Sulfochlorid zugegen war. Das dunkle Öl wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet. Beim Destillieren wurde nach dem Verdampfen des Äthers zunächst eine Fraktion 57–60° aufgefangen, während der Rückstand erst über 100° unt. Zers. destillierte. Dabei trat ein scharfer Geruch nach Meerrettich auf, wie er den Zersetzungsdämpfen des α -Chlor-äthan-sulfochlorids eigen ist. Bei nochmaliger Destillation blieb der Sdp. der ersten Fraktion 57°, und auch die Chlor-Bestimmung bewies, das sie aus Äthylidenchlorid bestand.

0.1537 g Sbst.: 0.4497 g AgCl. — C₂H₄Cl₂. Ber. Cl 71.66. Gef. Cl 72.38.

Äthan-sulfonsäure aus α -Chlor-äthan- α -sulfochlorid.

5 g Sulfochlorid, die in 20 ccm absol. Alkohol gelöst waren, wurden unter Schütteln solange mit kleinen Mengen Zinkstaub versetzt, als noch Reaktionswärme auftrat. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorzinks und des überschüssigen Zinkstaubs wurde der Alkohol abgedampft und der gelblich weiße Rückstand, der das Reaktionsprodukt neben Chlorzink enthielt, in Wasser gelöst. In der Wärme wurde alsdann bis zur bleibenden

alkalischen Reaktion mit Kaliumcarbonat versetzt, abfiltriert und zur Trockne gedampft. Durch Umwandlung des beigemengten Kaliumchlorids in Kaliumsulfat und Behandeln mit absol. Alkohol konnte das äthan-sulfonsaure Kalium vom Schmp. 285—286° rein erhalten werden.

Eine abgewogene Menge (0.0844 g) wurde in einem Paraffinbad bei 310° geschmolzen und erlitt dabei keinen Gewichtsverlust. Das in Nadeln krystallisierende Salz enthält also kein Krystallwasser.

0.1118 g Sbst.: 0.0654 g K_2SO_4 . — 0.1266 g Sbst.: 0.2010 g $BaSO_4$.
 $C_2H_5O_2SK$. Ber. K 26.38, S 21.63. Gef. K 26.25, S 21.80.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität.

15. N. D. Zelinsky und J. K. Jurjew: Über das Verhalten des Pyrrolidins bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität, Moskau.]
 (Eingegangen am 20. November 1930.)

Vor kurzem¹⁾ wiesen wir darauf hin, mit welcher Leichtigkeit *N*-Methylpyrrol unter den bei uns üblichen Bedingungen in Gegenwart von Palladium hydriert und das aus ihm gewonnene *N*-Methylpyrrolidin wieder dehydrogenisiert werden kann. Aus dieser Beobachtung erhellte zur Genüge, daß im scharfen Unterschiede zu den isocyclischen 5-gliedrigen Ringen das System des *N*-Methylpyrrolidins überaus leicht die Dehydrogenisations-Katalyse erleidet. Es war von Interesse, auch das Pyrrolidin in dieser Beziehung zu untersuchen.

Ein käufliches Präparat des synthetischen Pyrrols, Sdp. 129—130° (Schuchardt), wurde über das *K*-Pyrrol nach Reynolds²⁾ gereinigt. Das zunächst dargestellte *K*-Pyrrol wurde mehrmals in einem Strom trockenen Wasserstoffs mit Petroläther (Sdp. 30—40°) gewaschen, dann in einer Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet und mit Eis zersetzt. Das so gewonnene, nunmehr chemisch reine Pyrrol-Präparat hatte seinen ursprünglichen unangenehmen Geruch völlig verloren, siedete glatt bei 128.5° (746 mm) und besaß das $n_D^{20} = 1.5093$.

Die Hydrogenisierung des Pyrrols wurde in einem 60 cm langen Rohr vom Durchmesser 10 mm ausgeführt, und zwar über Pd-Asbest im Wasserstoff-Strom bei 160° mit der Geschwindigkeit von 4 Tropfen in der Minute. Das als Ergebnis von 4 aufeinander folgenden Überleitungen gewonnene Katalysat wies das $n_D^{20} = 1.4612$ auf.

Diese Hydrierung des Pyrrols war von einer unbedeutenden NH_3 -Entwicklung begleitet, die auf einen gleichzeitigen Zerfalls-Prozeß des Pyrrols hindeutete. Die gleiche Nebenreaktion wird in größerem Ausmaße beobachtet, wenn man die Hydrierung über Nickel durchführt³⁾.

Das hydrierte Katalysat des Pyrrols ergab folgende Fraktionen: 1. 84 bis 88°, $n = 1.4448$; 2. 88—92°, $n = 1.4449$; 3. 92—100°, $n = 1.4452$; 4. 100 bis 124°, $n = 1.4651$. Die ersten 3 Fraktionen wurden wegen der einander sehr ähnlichen Brechungsindices gemeinsam mit verd. Salzsäure behandelt, wonach

¹⁾ B. 62, 2589 [1929].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 95, 506 [1909].

³⁾ Padoa, C. 1906, I 1436; Putochin, B. 55, 2742 [1922].