

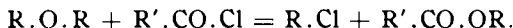
189. J. L. Goldfarb und L. M. Smorgonski: Die Reaktionen der Ätherate von Zinn- und Titantrichlorid, I. (vorläuf.) Mitteil.: Einwirkung von Thionylchlorid auf die Ätherate.

Aus d. „Lasyn“-Laborat. d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R. für Erforschung u. Synthese pflanzl. u. tierisch. Substanzen.
(Eingegangen am 19. Februar 1936.)

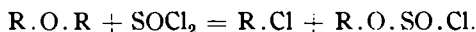
N. S. Zonew¹⁾ hat gezeigt, daß einige Zinnchlorid-Ätherate beim Zerfall in Benzol oder Toluol die entsprechenden alkyl-substituierten Benzole liefern. Gestützt auf diese Zonewschen Beobachtungen untersuchten J. L. Goldfarb und G. L. Stadnikow²⁾ den Zerfall des Benzhydryl-äthyl-ätherats in Benzol und Thiophen; sie fanden, daß auch in diesen Fällen ein Austausch des Wasserstoffs im Benzol- bzw. Thiophen-Kern gegen die Aralkyl-Reste stattfindet. Ferner zeigten G. L. Stadnikow und L. I. Kaschtanow³⁾, daß die Ätherate des Titantrichlorids zu ebensolchen Umwandlungen wie die des Zinnchlorids befähigt sind.

Alles dieses spricht dafür, daß die Äther-Komplexe im Gegensatz zu den Äthern selbst ziemlich reaktionsfähige Verbindungen darstellen. Diese Überlegung veranlaßte uns, das Verhalten der Ätherate des Zinn- und Titantrichlorids gegen verschiedene Reagenzien zu untersuchen. Zunächst können wir einiges über die Reaktionen zwischen diesen Komplexen und Thionylchlorid (und Chlorschwefel S_2Cl_2) mitteilen.

Die Reaktion organischer Säure-chloride mit Äthern in Gegenwart von Zinkchlorid ist von M. Descudé⁴⁾, in Gegenwart von Eisenchlorid von E. Wedekind und J. Haeussermann⁵⁾ untersucht worden. Aus neuester Zeit liegt eine Reihe ausführlicher Arbeiten vor, die der Erforschung dieser Umsetzungen gewidmet sind⁶⁾. Danach verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



Analog konnte erwartet werden, daß das Thionylchlorid in Gegenwart von Zinn- oder Titantrichlorid folgendermaßen mit dem Äther reagieren würde:



Der entstandene Chlorsulfinsäure-ester sollte sich beim Erwärmen wie folgt zersetzen⁷⁾: $R.O.SO.Cl = R.Cl + SO_2$. Ein Äther-Molekül mußte also zwei Alkylhalogenid-Moleküle liefern. Das Endresultat der Reaktion besteht demnach darin, daß der Äther-Sauerstoff zur Bildung des Schwefeldioxyds verwendet wird, und an der Bildung des Alkylhalogenids beide Äther-Radikale, und nicht nur das eine, wie bei der Einwirkung organischer Säure-chloride, beteiligt sind.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 550 [1916].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 1073 [1930]; vergl. B. **61**, 2341 [1928].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 1117 [1928].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1129 [1901].

⁵⁾ B. **34**, 2081 [1901].

⁶⁾ H. W. Underwood jr. u. Toone, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 391 [1930]; L. Kyrides, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1209 [1933]; H. Meerwein u. H. Maier-Hüser, Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 51 [1932].

⁷⁾ vergl. A. Stähler u. E. Schirm, B. **44**, 319 [1911]; P. Carré u. P. Mauclère, Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 1738 [1931].

Das Verhalten der Äther-Komplexe des Zinn- und Titanetrachlorids gegen Thionylchlorid untersuchten wir an folgenden Äthern: Diäthyläther, Diisoamyläther, Benzyl-äthyl-äther und Phenyl-äthyl-äther. Die Reaktion zwischen diesen Äthern und Thionylchlorid, die in Gegenwart von Zinn- und Titanetrachlorid bereits bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt, verläuft sehr energisch. In allen Fällen wurde die Bildung von Schwefeldioxyd und Alkylhalogenid konstatiert.

Bei der Reaktion mit Diäthyläther in Gegenwart von Zinnchlorid entstehen 1.5 Mole Äthylchlorid aus jedem Mol Äther. In dieser Tatsache kann man eine Bestätigung für den angenommenen Reaktions-Mechanismus, wenigstens in bezug auf aliphatische Äther, finden.

Mit Diisoamyläther erhält man Isoamylchlorid. Jedoch findet in diesem Fall noch eine Nebenreaktion statt, was an der Entwicklung von Chlorwasserstoff sowie aus der Tatsache zu ersehen ist, daß die Reaktionsmasse eine schwefelhaltige Substanz enthält.

Auch mit Benzyl-äthyl-äther entsteht Äthylchlorid. Daneben erfolgt äußerst energische Chlorwasserstoff-Entwicklung. Unter den Reaktionsprodukten findet sich außerdem eine amorphe Substanz, die weder Schwefel noch Halogen enthält; nach ihren Eigenschaften ist sie dem von Zonew¹⁾ beschriebenen, beim spontanen Zerfall des Benzyl-äthyl-ätherats entstehenden Kohlenwasserstoff sehr ähnlich.

Bei der Reaktion zwischen Phenetol und Thionylchlorid in Gegenwart von Zinn- oder Titanetrachlorid wird reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd beobachtet. Daneben bildet sich jedoch auch Äthylchlorid. Außerdem befindet sich unter den Reaktionsprodukten eine alkali-lösliche schwefelhaltige Substanz.

Zum Schluß können wir mitteilen, daß wir eine analoge Reaktion wie die zwischen Thionylchlorid und den Ätheraten des Zinn- oder Titanetrachlorids auch beim Zusammenwirken dieser letzteren mit Chlorschwefel beobachtet haben. Wie aus dem am Schluß dieser Abhandlung beschriebenen, vorläufigen Versuch zu ersehen ist, entstehen bei der Reaktion zwischen Chlorschwefel und Diäthyläther in Gegenwart von Zinnchlorid Äthylchlorid, Schwefeldioxyd und Schwefel. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Der Äther wurde mit Thionylchlorid⁸⁾ gemischt; dann wurde unter Eiskühlung Zinn- bzw. Titanetrachlorid hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Das bei der Reaktion entwickelte Gas wurde der Reihe nach durch Schwefelsäure, zwei Flaschen mit 20-proz. Alkalilauge, unter Umständen außerdem durch ein Glas mit festem Ätzkali in das Kondensationsgefäß und schließlich in den Gasometer geleitet.

Diäthyläther.

I) 3.7 g Äther (1 Mol.) wurden mit 7 ccm Thionylchlorid (2 Mol.) und 9.4 g Titanetrachlorid (1 Mol.) 3 Stdn. auf dem Wasserbade, dann bis zum Sieden über freier Flamme erhitzt. Im Gasometer sammelten sich

⁸⁾ Das für die Reaktion verwendete Thionylchlorid wurde nach H. Meyer durch Destillation über Chinolin, dann über Wachs gereinigt.

1220 ccm Gas (16.5°, 749 mm). Nach allen Eigenschaften (Flammen-Färbung, Geruch) war es Äthylchlorid. — II) 7.4 g Äther (1 Mol.), 14 ccm Thionylchlorid (2 Mol.) und 19 g Titantrichlorid lieferten 3.1 g Äthylchlorid (Sdp. 12.5°). — III) 25.6 g Äther (1 Mol.), 79.9 g Thionylchlorid (2 Mol.) und 45.7 g Zinnchlorid (0.5 Mol.) ergaben nach 6-stdg. Erhitzen 32.6 g flüssiges Äthylchlorid (Sdp. 12—13°) und 800 ccm (16°, 748 mm) gasförmiges, insgesamt 34.8 g Äthylchlorid. Dies entspricht 1.54 Molen auf 1 Mol Äther. — IV) 29.4 g Äther, 97.5 g Thionylchlorid und 51.8 g Zinnchlorid ergaben nach 6-stdg. Erhitzen 35.5 g Äthylchlorid, d. h. 1.48 Mole auf 1 Mol Äther.

Diisoamyläther.

I) 15.8 g Äther⁹⁾, 10 g Thionylchlorid und 8.5 g Titantrichlorid. Schwefeldioxyd-Entwicklung war bereits in der Kälte zu beobachten. Daneben wurde auch Chlorwasserstoff entwickelt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade und 10 Min. über freier Flamme erhitzt, dann der Kolben-Inhalt unter Sicherung vor Feuchtigkeits-Zutritt destilliert. Die zwischen 45° und 113° siedende Fraktion (6.7 g) wurde aufgefangen (bei weiterem Erhitzen beginnt Zersetzung). Sie wurde mit Wasser, Bicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und lieferte nach 2-maliger Destillation 5 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei 98—103° siedete. Die Analyse deutet auf Isoamylchlorid, das jedoch anscheinend noch Beimengungen enthält.

0.2452 g Sbst.: 0.3120 g AgCl.

$C_8H_{11}Cl$. Ber. Cl 33.25. Gef. Cl 31.47.

II) 15.8 g Äther (1 Mol.), 13.6 g Thionylchlorid (1 Mol.) und 12.5 g Zinnchlorid (0.5 Mol.) wurden 1 Stde. auf dem Wasserbade und 1 Stde. auf dem Drahtnetz erhitzt. Bei der Destillation wurde die zwischen 92° und 108° siedende Fraktion (8.8 g) aufgefangen, mit Wasser, Bicarbonat-Lösung, 5-proz. Natronlauge und wieder Wasser behandelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach wiederholter Destillation war der Sdp. 98—99°.

0.2517 g Sbst.: 0.3353 g AgCl.

$C_8H_{11}Cl$. Ber. Cl 33.25. Gef. Cl 32.95.

Benzyl-äthyl-äther.

13.6 g, vorher durch Destillation über Kupferpulver (Naturkupfer C) von jeder Spur Chlor befreiter Äther, 11.3 g Thionylchlorid und 12.1 g Zinnchlorid wurden gemischt. Schon beim Hinzufügen der ersten Tropfen Zinnchlorid begann eine stürmische, von Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxyd-Entwicklung begleitete Reaktion. Nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade waren 0.6 g flüssiges (Sdp. 13°) und 1000 ccm (19°, 768 mm) gasförmiges Äthylchlorid, insgesamt etwa 3.3 g gewonnen.

Die im Reaktionskolben verbliebene dunkle, zähe Masse wurde mit Wasser zersetzt und mit Äther extrahiert; der jedoch nur Spuren einer Substanz aufnahm. Die Hauptmasse, ein gelbes, amorphes Pulver, wurde mehrmals mit Wasser und Bicarbonat-Lösung gewaschen. Es war in Alkohol unlöslich, löste sich aber gut in Benzol und Chloroform. Die benzolische

⁹⁾ Der Diisoamyläther wurde durch Kochen mit Natriumamid, Waschen mit Salzsäure und wiederholtes Destillieren über Natrium gereinigt: Sdp.₇₆₀ 171—172°.

Lösung wurde über Sulfat getrocknet, das Benzol abdestilliert; zurück blieb eine gelblich-rote, glasartige Masse, die weder Schwefel noch Chlor enthielt.

0.1020 g Subst. : 0.3412 g CO₂, 0.0584 g H₂O.

(C₇H₆)_n. Ber. C 93.33, H 6.67. Gef. C 91.23, H 6.40.

Die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Werten beruht auf der großen Schwierigkeit, die Substanz von den anorganischen Beimengungen zu reinigen.

Phenetol.

I) Zu einem Gemisch von 12 g Thionylchlorid und 10 g Titan-tetrachlorid wurden 12.2 g Phenetol hinzugetropft. Sofort begann eine stürmische Gas-Entwicklung, und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Das Gemisch wurde über einem Drahtnetz bis zum Aufhören der Gas-Entwicklung erhitzt. Es wurden 1.7 g flüssiges Äthylchlorid (Sdp. 12°) gewonnen.

Der Rückstand im Kolben wurde mit Wasserdampf behandelt. Dabei bildete sich eine dunkle Öl-Schicht, die beim Abkühlen zu einer amorphen Masse erstarrte. Der wäßrigen Schicht wurde durch Äther eine sehr geringe Menge eines roten, nach Phenol riechenden Öls entzogen; es war schwefelhaltig und gab in verd. Lösung violette Färbung mit Eisenchlorid. Das Haupt-Reaktionsprodukt, die dunkle, amorphe Substanz (s. oben), war, vom Titan noch nicht getrennt, schwefelhaltig und noch phenol-ähnlich; es war fast restlos löslich in Alkali, löste sich auch in heißem Alkohol, nicht aber in Benzol. Die Untersuchung dieser Substanz wird fortgesetzt.

II) 24.4 g Phenetol, 42.3 g Thionylchlorid und 25.5 g Zinnchlorid lieferten nach 5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade und 1/2-stdg. auf dem Drahtnetz 0.6 g flüssiges und 1500 ccm (17°, 758 mm) gasförmiges, zusammen etwa 4.6 g Äthylchlorid. Das Haupt-Reaktionsprodukt unterscheidet sich in seinem äußeren Aussehen etwas von dem im gleichen Versuchs-Stadium mit Titan-tetrachlorid erhaltenen Produkt. Seine Untersuchung geht weiter.

Diäthyläther und Chlorschwefel.

15 g Äther wurden mit 14.8 g Chlorschwefel gemischt und 13.7 g Zinnchlorid unter Kühlung hinzugefügt. Das Gemisch wurde sodann auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, ohne daß dabei merkliche Gas-Entwicklung eintrat. Alsdann wurde es abgekühlt, mit weiteren 10.8 g Zinnchlorid versetzt und wiederum auf das, dieses Mal nicht siedende, Wasserbad gebracht. Es trat energische Gas-Entwicklung und Dunkelfärbung des Gemisches ein. Nach einer Weile bildeten sich Klümpchen. Nach 1-stdg. Erwärmen haben sich im Kondensations-Gefäß 3 g flüssiges Äthylchlorid, im Gasometer 700 ccm (21°, 745 mm) Gas angesammelt. Das Gemisch wurde abgekühlt und noch 14 g Chlorschwefel hinzugefügt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade begann die Gas-Entwicklung von neuem und verlief sogar sehr intensiv. Nach 1 1/2-stdg. Erhitzen hörte sie auf. Es wurden 6.5 g flüssiges Äthylchlorid und 600 ccm Gas erhalten. Die Gesamtausbeute an Äthylchlorid betrug somit 12.9 g. Das im Reaktionskolben verbliebene Gemisch wurde wiederholt mit warmem Äther behandelt. Der feste Rückstand, der dabei nicht in Lösung ging, bestand, wie die Untersuchung zeigte, fast nur aus Schwefel.