

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-
Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

IX. Mitteilung:

Die Sulfurierung von Benzalchlorid und Benzotrichlorid

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 15. April 1935)

D. Vorländer und E. Sprencckels¹⁾ haben die Nitrierung des Benzotrichlorids durchgeführt und hierbei als Hauptprodukt das m-Nitrobenzotrichlorid in einer Ausbeute von etwa 75% erhalten. Daneben entstehen ungefähr 24% p-Nitro-benzotrichlorid, der Rest ist o-Derivat, das qualitativ nachgewiesen werden konnte.

Da bekanntlich die Sulfurierung in weit höherem Maße geeignet ist, die Direktionswirkung einer Gruppe festzulegen, weil bei ihr die Erscheinung der „Selbstorientierung“ der Nitrogruppe nicht zu beobachten ist, schien es reizvoll zu versuchen, das Benzotrichlorid direkt zu sulfurieren.

Benzotrichlorid wird durch Schwefelsäure rasch gespalten und in Benzoesäure übergeführt²⁾. Es waren daher besondere Vorsichtsmaßregeln zu treffen, die diese vorzeitige Spaltung verhindern und die direkte Sulfurierung des Benzotrichlorids sicherstellen sollten.

Die Sulfurierung wurde daher mittels Schwefeltrioxyd bei niedriger Temperatur ausgeführt. Sie gelingt verhältnismäßig leicht, was an sich schon als Beweis gelten kann für die Sulfurierung des Benzotrichlorids, da sich Benzoesäure nur bei viel höherer Temperatur sulfurieren läßt. Man kann ver-

¹⁾ Ber. 52, 315 (1919).

²⁾ W. Jøensen, Ber. 12, 1495 (1879).

schieden verfahren, indem man z. B. festes Schwefeltrioxyd in das Benzotrighlorid einträgt. Hierbei besteht allerdings die Gefahr, daß Schwefelsäure mit zur Reaktionsmasse gelangt. Es ist daher am vorteilhaftesten und sichersten, gasförmiges Schwefeltrioxyd in geschlossener Apparatur in das Benzotrighlorid einzuleiten, wie es im Versuchsteil beschrieben wird. Für eine einwandfreie Sulfurierung ist die Abwesenheit von Feuchtigkeit bzw. Schwefelsäure natürlich wichtig.

Das Benzotrighlorid färbt sich bei Anwesenheit von Schwefeltrioxyd schon bei Zimmertemperatur rotbraun, ohne daß nennenswerte Erwärmung auftritt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Masse zähflüssig.

Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte in der Weise, daß das Reaktionsprodukt im Vakuum vorsichtig von flüchtigen Stoffen befreit wurde. Man erhält so eine durch nicht verbrauchtes Schwefeltrioxyd stark saure Flüssigkeit, die bei 70 bis 80° (60 mm) übergeht und nicht weiter untersucht wurde. Dann ist alles Flüchtige entfernt, da man bis 180° (60 mm) erhitzen kann, ohne daß weitere Destillation erfolgt.

Der Destillationsrückstand ist ein dunkelgefärbtes, zähes Öl, das mit Wasser versetzt, sich an der Oberfläche sehr rasch in gelbe Krystalle verwandelt, die das Öl lange Zeit unverändert einschließen. Beim Kochen mit Alkalien geht alles mit brauner Farbe in Lösung, aus der beim Ansäuern bräunliche Flocken der Sulfobenzoessäure erhalten werden.

Die isolierten Reaktionsprodukte erwiesen sich als reine m-Sulfobenzoessäure. Alle unsere Versuche, die p- oder o-Sulfobenzoessäure zu fassen, mißlingen. Die Menge der entstandenen isomeren Sulfosäuren kann also nur sehr klein gewesen sein, so daß man wohl behaupten kann, daß praktisch ausschließlich die meta-Sulfurierung erfolgt.

Daß das Benzotrighlorid selbst und nicht vorher entstandene Benzoessäure bei der von uns eingeschlagenen Arbeitsweise sulfuriert wird, ist bereits aus der vorerwähnten leichteren Sulfurierbarkeit anzunehmen. Dies entspricht auch der Reihenfolge der Substituenten in der Reihe der Reaktionsbeschleuniger, wonach das Benzotrighlorid zwischen Benzoesäure und Toluol zu stehen kommt. Außerdem ist die zähe, ölige Konsistenz des Reaktionsproduktes nur so verständlich,

da sich die Sulfobenzoesäure durch einfaches Umfällen leicht in krystallisierter Form erhalten läßt. Durch angenäherte Bestimmung des Schwefeltrioxyds ist auch festgestellt worden, daß nur sehr geringe Mengen für die Oxydation hätten verbraucht sein können, da von 105% d. Th. Schwefeltrioxyd etwa 90% als Sulfobenzoesäure erhalten wurden und außerdem nennenswerte Mengen bei der Vakuumdestillation übergangen.

Da die Sulfurierung des Benzotrichlorids verhältnismäßig ohne große Schwierigkeiten durchführbar war, wurde versucht, auch das Benzylchlorid und Benzalchlorid in ähnlicher Weise zu sulfurieren. Die Versuche mit Schwefeltrioxyd führten vorläufig nicht zum Ziele. Mit beiden Körpern reagiert das Schwefeltrioxyd in anderer Weise, wobei starker Geruch nach Schwefeldioxyd für Oxydationen spricht.

Es gelang aber, Benzalchlorid mit Schwefelsäuremonohydrat zu sulfurieren, wobei allerdings die Ausbeute nicht befriedigend ist. Ungefähr 60% des verwendeten Benzalchlorids werden als nicht sulfurierter Körper erhalten, der vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Die Trennung der entstandenen isomeren Sulfosäuren gelang nicht direkt, sondern erst nach Überführung in die entsprechenden Sulfo-benzoesäuren.

Das Benzalchlorid wurde in Schwefelsäuremonohydrat bei 40—50° eingetropft und mehrere Stunden gerührt. Die Aufarbeitung wurde so vorgenommen, daß zuerst mit Eiswasser verdünnt und geschüttelt wurde, wobei ein Teil des Reaktionsgemisches in Lösung ging. Dieser wasserlösliche Anteil scheidet sich beim Einengen der Lösung im Vakuum als zähes Öl wieder aus. Dieses ist gegen organische Lösungsmittel beständig, läßt sich aber durch Umkrystallisieren oder Umfällen nicht reinigen oder trennen. Durch mehrstündiges Kochen mit Calciumcarbonat wurde ein öliger Körper erhalten, der der Trennung ebenfalls hartnäckigen Widerstand leistet. Seine Analysenwerte sprechen für ein Gemisch der Sulfo-benzaldehyde.

Durch quantitative Zersetzung der Sulfobenzaldehyde mittels Benzoylsuperoxyd¹⁾ wurde dieses Öl in ein Gemisch der Sulfobenzoesäuren mit Benzoesäure übergeführt, dessen Zerlegung nach bekannten Methoden möglich ist. Das so er-

¹⁾ A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. 33, 1569 (1900).

mittelte Verhältnis der entstandenen Sulfo-benzoesäuren ist nicht absolut genau, dürfte aber dem tatsächlichen Verhältnis genügend entsprechen. Vor allem gelang es zu zeigen, daß die p-Sulfo-benzoesäure als Hauptprodukt der Sulfurierung entsteht.

Die gefundenen Verhältnisse stimmen im allgemeinen gut überein mit den bei der Nitrierung dieser Körper beobachteten. Aus Tab. I erkennt man den allmählichen Übergang der Direktionswirkung in der Reihe: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl—CHCl}_2\text{—CCl}_3$.

Tabelle I

Substituent	Nitrierung			Sulfurierung		
	o	p	m	o	p	m
CH_3 ¹⁾	56	41	3	15	80	5
CH_2Cl ¹⁾	41	55	4	—	—	—
CHCl_2 ¹⁾	23	43	34	10	60	30
CCl_3 ²⁾	1	14	75	—	—	100

Was an diesen Verbindungen auffällt, ist die Tatsache, daß bei ihnen nicht nur die Nitrogruppe, sondern auch die eintretende Sulfogruppe den Substitutionsregeln nicht zu gehorchen scheint. Toluol und Benzalchlorid geben bei der Sulfurierung mittels Schwefelsäure alle drei möglichen isomeren Sulfo-säuren und es ist fraglos, daß sich auch das Benzylchlorid so verhält, falls es einmal gelingt, es zu sulfurieren.

Dies zwingt zum Schluß, daß es sich bei den Unterschieden bei der Weitersubstitution aromatischer Körper, die beim Eintritt der Sulfogruppe und der Nitrogruppe auftreten, nicht um grundsätzliche handeln kann, sondern daß quantitative Unterschiede beobachtet werden. Bedenkt man, daß die Nitrierung im allgemeinen bei viel niedrigeren Temperaturen verläuft als Sulfurierungen, so ist dieser Unterschied leicht verständlich.

Daneben aber treten auch Erscheinungen auf, die darauf hinweisen, daß mit quantitativen Unterschieden allein die experimentellen Tatsachen nicht befriedigend erklärt werden

¹⁾ A. F. Holleman und T. Vermeulen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 15 (1914).

²⁾ Vgl. Anm. 1, S. 252.

können, so daß die endgültige Lösung der Fragen durch weitere Versuche erst gesucht werden muß.

Versuchsteil

Sulfurierung des Benzotrichlorids

In 15 g frisch destilliertes Benzotrichlorid (Sdp. 129° bei 60 mm), die am besten direkt in das Reaktionsgefäß, einen Claisenkolben, destilliert werden, leitet man bei Zimmertemperatur etwa 6 g Schwefeltrioxyd ein. Dieses wird aus Oleum abdestilliert und geht durch eine Waschflasche, die mit Glaswolle zum Zurückhalten von Schwefelsäuretröpfchen gefüllt ist. Dauer des Einleitens etwa 2 Stunden. Bald nach Beginn färbt sich der Kolbeninhalt braunrot, die Temperatur steigt um etwa 5—10°. Nach beendetem Einleiten wurde 48 Stunden stehen gelassen und dann unter Ausschluß feuchter Luft im Vakuum destilliert. Bei 70—80° und 60 mm gehen etwa 10 ccm einer gelben, öligen Flüssigkeit über.

Der Kolbenrückstand, ein zähes, dunkles Öl, gibt, im Vakuum bis 170° erhitzt, keine flüchtigen Bestandteile mehr ab. Beim Versetzen mit Wasser tritt an der Berührungsstelle Verfestigung ein, das Innere des Produktes bleibt bei tagelangem Stehen mit Wasser weich. Beim Kochen mit Alkalien tritt Lösung ein. Die braune Lösung scheidet beim Ansäuern gelbe Flocken aus, die durch Umkrystallisieren in gedrunghenen Krystallen erhalten werden.

Diese Krystalle zeigen, ebenso wie die daraus hergestellten Salze, alle Eigenschaften der m-Sulfo-benzoessäure. Schmp. 97 bis 98°, nach dem Trocknen bei 160° steigt der Schmelzpunkt auf 140—141°.

0,1222 mg Subst.: 0,1403 g BaSO₄.

C₇H₆O₅S

Ber. S 15,84

Gef. S 15,72

Bei der Herstellung der freien Säure wurde Salzsäure verwendet, so daß nach dem Filtrieren der Säure durch Eindampfen des Filtrates eine mineral säurefreie feste Masse gewonnen werden konnte, in der sich isomere Sulfosäuren hätten befinden müssen. Dieser Rückstand, bei 160° getrocknet, schmilzt bei 140° und zeigt beim Mischen mit m-Säure keine Depression.

Sulfurierung des Benzalchlorids

10 g frisch destilliertes Benzalchlorid (Sdp. 118° bei 60 mm) werden innerhalb 2 Stunden in 50 g Schwefelsäure-Monohydrat eintropfen gelassen, wobei die Temperatur bis gegen 35° steigt. Nach mehrtägigem Stehen wurde mit 2-mal je 50 ccm Eiswasser gut durchgeschüttelt, wobei ein Teil des sich auf Wasserzusatz abscheidenden Öles in Lösung geht.

Der wäßrige Auszug wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat versetzt und aufgeköcht, kochend vom Bariumsulfat filtriert und im Filtrat mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Das Filtrat vom neuerlich gefällten Bariumsulfat wurde mit Salzsäure versetzt und auf 15 ccm eingengt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Öl ab, das vom Wasser getrennt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Ausbeute: 3,9 g.

0,1550 g Subst.: 0,0745 g BaSO₄; 0,0916 g AgCl

C ₇ H ₆ O ₅ Cl ₂ S	Ber. S 13,33	Cl 29,19
	Gef. „ 13,18	„ 29,11

Die Analysenwerte stimmen genau auf Benzalchlorid-sulfosäure. Das Öl löst sich in Eisessig, Benzol, Alkohol, Äther leicht und hinterbleibt beim Eindunsten der Lösungen unverändert.

Die Benzalchlorid-sulfosäuren wurden mit einer Aufschlammung von Calciumcarbonat gekocht, bis in der Hitze alles in Lösung gegangen war. Dann wurde das beim Abkühlen ausgeschiedene Öl abgetrennt und mit Wasser, schließlich mit konz. Salzsäure geschüttelt. Nach dem Trocknen bei 100° wurde analysiert. Halogen abwesend.

0,1435 g Subst.: 0,1680 g BaSO₄.

C ₇ H ₆ O ₄ S	Ber. S 17,20	Gef. S 16,04
--	--------------	--------------

Die Analysenwerte zeigen, daß die Benzaldehydsulfosäuren vorliegen, verunreinigt durch etwas Sulfo-benzoensäuren.

3,4 g dieses Gemisches wurden mit der berechneten Menge Benzoylsuperoxyd übergossen und gerührt, bis der Kolbeninhalt fest geworden ist. Die so entstehenden Sulfo-benzoensäuren wurden nach in der Literatur beschriebenen Methoden getrennt und identifiziert.