

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

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XIII. Mitteilung:

Über die Sulfurierung des Toluols und die dirigierende Wirkung der Methylgruppe

Von Karl Lauer und Ryohei Oda

(Eingegangen am 14. Mai 1935)

Die Methylgruppe gilt allgemein als ein Substituent, der einen weiteren, in das aromatische Molekül eintretenden Substituenten nach der ortho- oder para-Stellung lenkt. Daß dabei immer deutliche Weitersubstitution nach der meta Stellung erfolgt, wurde damit erklärt, daß die Wirkung der Methylgruppe sehr schwach sei und daher nur eine geringe dirigierende Wirkung zu beobachten ist.

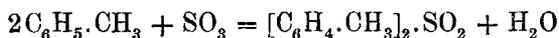
Hierbei wurde allerdings übersehen, daß dieser Erklärungsversuch nur bei sehr verschwommenen Vorstellungen von den Ursachen der Direktionswirkung überhaupt zulässig ist. Entweder ein Substituent dirigiert oder er dirigiert nicht. Ergeben sich Ausnahmen von der Regel, dann müssen diese erklärbar oder verständlich sein.

Schon immer haben die eigenartigen Erscheinungen bei der Weitersubstitution des Toluols Grund zu eingehender Untersuchung gegeben. So hat vor allem A. F. Holleman den strengen Nachweis geführt, daß bei der Sulfurierung neben o- und p-Sulfosäure auch die m-Sulfosäure sich bildet. Da Umwandlung der o- bzw. p-Sulfosäure in die m-Sulfosäure nicht erfolgt, kann diese nur direktes Sulfurierungsprodukt sein¹⁾. Die Menge der m-Säure wurde im Maximum zu etwa 8% der Sulfosäuren bestimmt.

¹⁾ A. F. Holleman u. P. Caland, Ber. 44, 2504 (1911).

Überlegungen, die zum Teil in der vorgehenden XII. Mitteilung zu finden sind, veranlaßten uns, die Sulfurierung des Toluols mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd eingehend zu studieren. Wir erwarteten dabei, keine m-Sulfosäure zu finden und legten daher das Hauptgewicht unserer Untersuchungen auf den Nachweis dieser Säure. Hierbei kamen uns die schönen Untersuchungen Hollemans sehr zu statten. Zu unserer größten Überraschung fanden wir aber sofort das m-Sulfamid vom Schmp. 108° in Mengen, die nur knapp unter den von Holleman festgestellten 8% lagen.

Bei der Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd erhält man etwa 20—25% des umgesetzten Toluols als p-Sulfon. Diese Reaktion verläuft nach dem allgemeinen Schema:



Es entsteht demnach Wasser, das sich mit Schwefeltrioxyd zu Schwefelsäure umsetzen kann und das Ergebnis der Sulfurierung verfälscht. Bedenkt man die leichte Sulfurierbarkeit des Toluols, dann ist das Auftreten der m-Sulfosäure ohne weiteres verständlich.

Wir haben nun versucht, durch Zusatz wasserbindender Stoffe zur Sulfurierung eine einwandfreie Sulfurierung ausschließlich durch Schwefeltrioxyd zu erreichen. Dies gelang sowohl bei der Verwendung von Phosphorpenoxyd wie mit Essigsäureanhydrid. Vermischt man das Toluol vor dem Einleiten des Schwefeltrioxyds mit einem dieser beiden Stoffe, und schließt man das Eindringen von feuchter Luft vor und während der Reaktion aus, dann erhält man als einzige Sulfurierungsprodukte die ortho- und para-Sulfosäure.

Um jede Möglichkeit, die m-Sulfosäure zu übersehen, auszuschließen, haben wir nicht nur nach den Angaben Hollemans gearbeitet, sondern daneben nach dem im Versuchsteil beschriebenen Verfahren. Hierbei wird das rohe Sulfurierungsprodukt direkt mittels Thionylchlorid in das Gemisch der Säurechloride übergeführt, so daß ein Verlust nicht möglich ist.

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes wurde bestimmt, indem nach Abtrennung des Sulfons die Schmelzpunktanalyse der Säurechloride ausgeführt wurde, diese dann in die Säureamide übergeführt wurden und in diesen nach der von

Holleman beschriebenen Methode nach dem m-Sulfamid gesucht wurde.

Tab. 1 gibt die Ergebnisse unserer Versuche wieder, Tab. 2 gibt die erhaltenen Produkte im Verhältnis zur Gesamtausbeute, bzw. die der Sulfosäuren im Verhältnis zur Menge der Gesamtsulfosäuren wieder.

Tabelle 1
Ausbeute in % d. Th.

Nr.	Sulfon	Sulfosäuren			Anmerkung
		o	p	m	
1	21,6	8,1	54,2	6,1	—
2	20,4	9,5	53,9	6,7	—
3	24,3	7,9	55,8	7,3	—
4	23,6	14,1	56,9	—	Mit P ₂ O ₅
5	44,3	9,1	36,9	—	Mit Essigsäureanhydrid

Tabelle 2

Nr.	Sulfon	Sulfosäuren			Sulfosäuren		
		o	p	m	o	p	m
1	24,0	9,0	60,2	6,8	11,7	79,4	8,9
2	22,6	10,5	59,5	7,4	13,6	77,0	9,4
3	25,5	8,3	58,7	8,5	11,2	78,8	10,0
4	25,2	15,1	59,7	—	20,1	79,9	—
5	49,0	10,1	40,9	—	19,8	80,2	—

Versuchsteil

Sulfurierung ohne Zusatz. In einem Kolben mit Rührer wurden 70 g Toluol vorgelegt und in dieses 50 g Schwefeltrioxyd eingeleitet, das aus krystallisiertem Schwefeltrioxyd entwickelt wurde. Das Schwefeltrioxyd wird durch Glaswolle von eventuell anhaftenden Spuren Schwefelsäure befreit, bevor es in das Reaktionsgefäß eintritt. Die Temperatur steigt während des Einleitens auf 45—55°, und der Kolbeninhalt färbt sich dunkel. Nach beendetem Einleiten wurde noch 15 Minuten weitergerührt und dann nach folgenden beiden Methoden aufgearbeitet.

Methode 1: Genau nach den Angaben A. F. Hollemans¹⁾.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 139.

Methode 2: Zum Reaktionsprodukt wird die berechnete Menge Thionylchlorid zugegeben und $\frac{1}{4}$ Stunde im schwachen Sieden erhalten. Dann wird überschüssiges Thionylchlorid weggekocht und in gekühltes, alkoholisches Ammoniak eingerührt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird überschüssiges Toluol und der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit der berechneten Menge Wasser nach den Angaben Hollemans behandelt, wobei das m-Sulfamid in den ersten, wäßrigen Auszügen enthalten ist. Wir haben den Rückstand vollkommen mit Wasser ausgezogen, aus dem unlöslichen Rückstand das Sulfon isoliert und bestimmt. In allen Fällen entstand nur das p-Sulfon.

Sulfurierung in Gegenwart von Phosphorperoxyd oder Essigsäureanhydrid. Die Versuche wurden in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß bei Versuch 4 10 g Phosphorperoxyd, bei Versuch 5 7 g Essigsäureanhydrid vor Beginn des Einleitens zugegeben wurden. Man muß für gutes Rühren sorgen, damit das Phosphorperoxyd suspendiert bleibt, da es sich leicht absetzt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Bestimmt wurde: die Mengen Sulfon, die Mengen Sulfochlorid, deren Schmelzpunkt, sowie die Menge Sulfamide und deren Zusammensetzung. Die Gesamtausbeute aller Versuche betrug etwa 90% d. Th.