

# Untersuchungen über Sulfochloride und Sulfonamide. II

## Über die Pyrolyse von Sulfochloriden<sup>1)</sup>

VON ALFRED RIECHE UND ERICH NAUMANN<sup>2)</sup>

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wurden 16 aromatische, aliphatische und araliphatische Sulfochloride unter vergleichbaren Bedingungen pyrolysiert. Weitere Versuche galten dem Einfluß verschiedener Stoffzusätze. Für die Spaltung zu Alkylchlorid und Schwefeldioxyd wurden RG-Konstanten<sup>3)</sup> ermittelt. Die Reihenfolge, in welche sich die Sulfochloride dabei ordnen lassen, ist im wesentlichen gegenläufig zu derjenigen, welche HEDLUND für die Hydrolyse dieser Substanzen beobachtet hat.

---

Sulfochloride, die bekanntlich wichtige technische Zwischenprodukte sind, zeigen je nach ihrer Konstitution, aber auch abhängig von ihrem Reinheitsgrad, verschiedene Beständigkeiten. An technischen Produkten wurde beobachtet, daß es im Trockenschrank und sogar auch schon während der Lagerung bei Zimmertemperatur zu spontaner Zersetzung kommen kann. Die einzelnen Sulfochloride verhalten sich hier ganz verschieden. Die Ursachen für die wechselnden Beständigkeiten sind noch nicht geklärt. Das Verhalten wichtiger Sulfochloride bei der Pyrolyse, insbesondere auch in Anwesenheit von Zerfallsprodukten oder Zusätzen, welche den Zerfall fördern, schien uns deshalb einer näheren Betrachtung wert. Eine systematische Untersuchung dieser Art ist trotz vorliegender wichtiger Einzeluntersuchungen noch nicht durchgeführt worden.

Über Jahrzehnte verteilt sind meist zufällige Beobachtungen gemacht worden, so z. B. am Benzylsulfochlorid<sup>4)</sup>, p-Brombenzyl- und p-Nitrobenzyl-sulfochlorid<sup>5)</sup> am Cyclohexan- und Cyclopropansulfochlorid<sup>6)</sup> Octan(1)- und Octan(2)-sulfochlorid<sup>7)</sup>, am Naph-

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: A. RIECHE u. W. FISCHER, *Angew. Chem.* **69**, 483 (1957).

<sup>2)</sup> Dissertation E. NAUMANN, Jena 1958.

<sup>3)</sup> RG-Konstante = Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante.

<sup>4)</sup> H. LIMPRICHT u. VON PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **6**, 534 (1873).

<sup>5)</sup> MOHR, *Liebigs Ann. Chem.* **221**, 215 (1883).

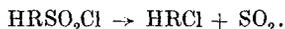
<sup>6)</sup> W. BORSCHKE u. W. LANGE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **38**, 2766 (1905).

<sup>7)</sup> R. B. SCOTT jr. u. R. E. LUTZ, *J. org. Chemistry* **19**, 830 (1954).

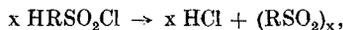
thalin(1)- und Naphthalin(2)-sulfochlorid<sup>8)</sup> sowie auch an anderen aromatischen Vertretern<sup>9)</sup>.

Eingehendere Untersuchungen wurden im Zusammenhang mit dem REED-Prozeß ausgeführt<sup>10)11)</sup>. HEROLD und ASINGER stellten Halogenkohlenwasserstoffe präparativ durch Pyrolyse der Sulfochloride her<sup>12)</sup>, ASINGER verwertete die gleiche Reaktion auch analytisch<sup>13)</sup>. P. TERENTJEW und A. I. HERSCHENOWITZ<sup>14)</sup> führten an Butan(1)-, Propan(2)-, 2-Methylpropan(1)-,  $\beta$ -Phenyläthan- und einigen Di-Sulfochloriden den Nachweis, daß bei der Sulfochloridzersetzung unter Schwefeldioxydabspaltung das Chlor stets die vorher von der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe besetzte Stelle einnimmt. Im Rahmen einer Dissertation versuchte PASS<sup>15)</sup> durch Zusatz von Benzochinen, tert. Aminen, Maleinsäureanhydrid, Quecksilber oder Quecksilberverbindungen — allerdings erfolglos — Zwischenprodukte der Sulfochloridpyrolyse abzufangen.

Die zu Alkylchlorid und Schwefeldioxyd führende Spaltung, deren leichter und glatter Verlauf am Benzylsulfochlorid LIMPRICHT und VON PECHMANN bereits 1873 aufgefallen war<sup>4)</sup>, erschien uns besonders geeignet zur Untersuchung:



Diese Spaltung — im folgenden kurz als „Spontanspaltung“ bezeichnet — ist stets von Nebenreaktionen, bei welchen Chlorwasserstoff und Harzprodukte (Primärharze) entstehen, begleitet, z. B.:



Es gelang nicht, aus diesen Zersetzungsprodukten definierte Vor- oder Zwischenstoffe zu isolieren. Wir haben deshalb den zeitlichen Zusammenhang zwischen Spontanspaltung und anderen Zersetzungs Vorgängen in etwa 300 Einzelversuchen ohne und mit Zusatz anderer Substanzen studiert.

### Untersuchungsverfahren

Ein gereinigter und getrockneter Kohlendioxyd-Strom perlte durch die Schmelze einer gewogenen, auf konstanter Temperatur gehaltenen Sulfochloridmenge (meist 1–3 mMol) und führte flüchtige Spaltprodukte in eine Absorptionsvorlage mit sich fort. Die dort aus Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd mit vorgelegtem 0,5proz. Wasserstoff-

<sup>8)</sup> W. E. TRUCE u. G. A. TOREN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 695 (1954).

<sup>9)</sup> F. ULLMANN u. P. KERTÉSZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 545 (1919); R. L. FERM u. C. A. VANDERWERF, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4809 (1950); **73**, 1857 (1951); N. V. DE BATAAFSCHE Petroleum Maatschappij, Franz. Pat. 879 656, Chem. Zbl. **1943**, II, 499, DRP. 748 830, Chem. Zbl. **1945** II, 329.

<sup>10)</sup> J. H. HELBERGER, Angew. Chem. **55**, 172 (1942).

<sup>11)</sup> H. J. SCHUMACHER u. J. STAUFF, Angew. Chem. **55**, 341 (1942).

<sup>12)</sup> P. HEROLD u. F. ASINGER, DRP. 740 677, Chem. Zbl. **1943** II, 2333.

<sup>13)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 191 (1944).

<sup>14)</sup> P. TERENTJEW u. A. I. HERSCHENOWITZ, J. allg. Chem. (russ.) **23**, 204 (1953).

<sup>15)</sup> F. PASS, Dissertation, TH Wien 1950.

peroxyd entstandene Salz- bzw. Schwefelsäure wurden als Summe und als Einzelwert laufend bestimmt.

Bei dieser dynamischen Arbeitsweise im offenen System sind außer den auch bei anderen kinetischen Versuchen üblichen Vorkehrungen<sup>16)</sup> einige besondere Umstände, wie die Flüchtigkeit des Sulfochlorids, Verzögerungen durch den Transport vom Zersetzungsort bis in die Absorptionsvorlage und die Löslichkeit von Spaltgasen im Untersuchungsmaterial, zu beachten.

Zur Frage der Gaslöslichkeit wurden orientierende Versuche gemacht<sup>2)</sup>, über die Behandlung der zuerst aufgeführten Einflüsse ist zusammen mit Einzelheiten der kinetischen Auswertung auch an anderer Stelle berichtet worden<sup>17)</sup>.

### Verlauf der Pyrolyse und Eigenschaften der Zersetzungsprodukte

Von Substanz zu Substanz ändert sich das Reaktionsbild in geringem oder stärkerem Maße, je nachdem wie sehr HCl-bildende Vorgänge als Parallel- oder als Folgereaktion beteiligt sind und wie die SO<sub>2</sub>-Entwicklung erfolgt. Letztere tritt bei allen untersuchten Substanzen als Primärreaktion auf. Sie verläuft entweder als gewöhnlicher Abklingvorgang (Benzyl-sulfochlorid,  $\beta$ -Phenyläthan-,  $\gamma$ -Phenylpropan-, p-Chlorbenzyl-, p-Chlorbenzol- und Methansulfochlorid) oder hat autokatalytisches Gepräge (Äthan-, n-Propan(1)-, n-Octadecan(1)-, o- und p-Nitrobenzyl- sowie Benzol-sulfochlorid).

In verschiedenen Fällen (o-, m-, p-Nitrobenzol- und p-Toluol-sulfochlorid) setzen sich primär gebildete Reaktionsprodukte in heftiger, exothermer Sekundärreaktion um, sobald sie sich bis zu einer bestimmten Konzentration in der Schmelze angereichert haben. Dabei wird alles noch vorhandene Sulfochlorid unter Bildung schwarzer, völlig unlöslicher, spröder, poröser Harzprodukte (Sekundärharze) zersetzt. Bei diesen Vorgängen wird HCl in bevorzugtem Maße abgespalten. Die Eigenschaften der Sekundärharze erinnern an überhitztes Bitumen. Sie enthalten neben Schwefel viel weniger Sauerstoff, als dem Verhältnis 2:1 in der Sulfonylgruppe entspricht. Sie lassen sich sulfurieren und zeigen besonders dann, aber auch schon vorher, kationenaustauschende Eigenschaften (1,9 bzw. 0,25 mval/g)<sup>18)</sup>. Wird in der Schmelze die SO<sub>2</sub>- oder Primärharzkonzentration künstlich erhöht oder werden olefinhaltige Verbindungen (z. B. Styrol, Fumarsäure) zugefügt, so setzt die exotherme Sekundärreaktion verfrüht ein. Wir vermuten, daß eine unter Mitwirken von Schwefeldioxyd verlaufende Kondensations- bzw. Polymerisations-

<sup>16)</sup> R. HUISGEN in HOUBEN-WEYL, Methoden d. org. Chemie, 4. Aufl. ab 1953, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, Bd. 3/1, S. 103 ff.

<sup>17)</sup> E. NAUMANN, Z. physik. Chem. (Berlin), **211**, Heft 5/6 (1959).

<sup>18)</sup> Für diese Prüfungen danken wir Herrn Dr. NAUMANN vom Anorg.-wiss. Laboratorium des VEB Farbenfabrik Wolfen.

Reaktion diesen Vorgang auslöst. Damit stimmt überein, daß sich bei Verdünnen der Schmelze mit Paraffinöl diese Reaktion zu einem späteren, bei Einleiten von  $\text{SO}_2$  oder bei Zugabe von Primärharz jedoch zu einem früheren Zeitpunkt einstellt.

Die Primärharze sind von schmierentartiger Beschaffenheit und von dunkelbrauner bis rotbrauner Farbe. Sie addieren Brom und sind wenigstens zum Teil in Aceton oder ähnlichen Lösungsmitteln löslich. Die aus Benzyl-sulfochlorid gebildeten Harzprodukte entsprechen in ihren Eigenschaften den „Benzylharzen“, welche J. VON BRAUN und H. DEUTSCH<sup>19)</sup> sowie auch andere Beobachter<sup>20) 21)</sup> aus Benzylchlorid erhalten haben.

### Einfluß von Zusätzen und Spaltprodukten

Da in technischen Sulfochloriden mit verschiedenen Verunreinigungen zu rechnen ist, wurden auch Spaltungen mit Zusatz von Fremdstoffen wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten, insbesondere die der Nebenreaktionen, sind dabei in der Regel wesentlich größer, allenfalls sind die Zusätze indifferent. Verzögerungen bei der Spontanspaltung waren nicht zu beobachten. Dem verstärktem Auftreten von Chlorwasserstoff und Harzprodukten entsprechend verändern sich die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte. Die Wirkung der Zusätze klingt mit Verringerung der Zusatzmenge und der Reaktionszeit deutlich ab, ein echter katalytischer Effekt liegt nicht vor. Calciumchlorid begünstigt in der aliphatischen Reihe, nicht aber bei aromatischen Vertretern den glatten Verlauf der Spontanspaltung.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluß primär gebildeter Spaltprodukte studiert. Auch von diesen werden, soweit ein Einfluß überhaupt festzustellen ist, bevorzugt Nebenreaktionen gefördert. Chlorwasserstoff und Alkylchlorid sind meist indifferent, ersterer scheint allerdings manchmal weitere HCl-Abspaltung zurückzudrängen, z. B. in der aliphatischen Reihe. Ein Zusatz von Primärharzprodukten führt bei allen untersuchten Sulfochloriden zu Verstärkung und Beschleunigung der Harz- und HCl-Bildung, teilweise begleitet von der Entbindung zusätzlicher  $\text{SO}_2$ -Mengen. Sie können auch hierin von Styrol und Fumarsäure vertreten werden, was auf die Bedeutung ungesättigter Bestandteile in den Primärharzen für das Zustandekommen solcher Reaktions-

<sup>19)</sup> J. VON BRAUN u. H. DEUTSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1268 (1912).

<sup>20)</sup> W. W. KORSCHAK, N. M. LEBEDEV u. M. A. ZIPSTEIN, J. allg. Chem. (russ.) **19**, 683 (1949).

<sup>21)</sup> F. OEHME, Chem. Technik **4**, 404 (1952).

abläufe hinweist. Schwefeldioxyd scheint lediglich mit schon gebildetem Harz in Wechselwirkung treten zu können. Die an sich in den Schmelzen löslichen Primärharze werden unter seiner Einwirkung unlöslich.

### Unterschiede in der Startgeschwindigkeit

Verschiedentlich wurden unter gleichen äußeren Versuchsbedingungen unterschiedliche Startgeschwindigkeiten beobachtet. In zahlreichen Versuchen mit Äthan-sulfochlorid wurde auf das Vorliegen einer manchmal inhibierten Radikalkettenreaktion geprüft. Es konnte aber weder durch Zusatz von Quarzpulver noch von Benzolperoxyd ein eindeutiger Reaktionsverlauf im Sinne langsamen bzw. schnellen Starts erzwungen werden. Wahrscheinlicher ist, daß die An- oder Abwesenheit von Feuchtigkeitsspuren die Unterschiede bedingen. Allgemein zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit bei Sulfochloriden ein schärferes Reinheitskriterium als der Schmelzpunkt unter dem Mikroskop ist.

### Einfluß von Temperatur und Struktur

Für den zu Alkylchlorid und Schwefeldioxyd führenden Teil der Spaltvorgänge wurden RG-Konstanten ermittelt. Die dazu nötigen

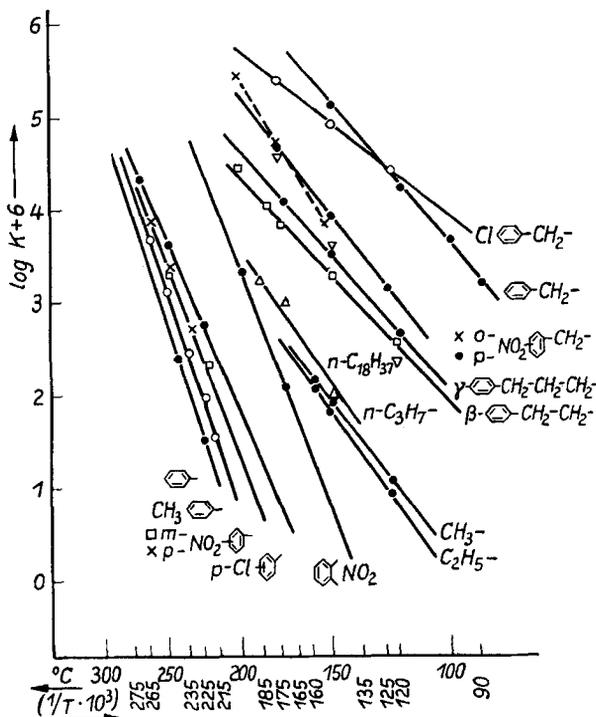


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Sulfochlorid-Pyrolyse

Kenntnisse über Primär- und Sekundärvorgänge wurden durch Vergleich von Aufeinanderfolge und Form der Einzelkurven, ergänzt durch die bei der Aufarbeitung kinetischer und präparativer Ansätze gewonnenen Ergebnisse, erhalten. Unter gewissen Voraussetzungen konnten auch autokatalytische Reaktionen ausgewertet werden<sup>17)</sup>. In schwierigen Fällen wurde die Konstante aus der Startgeschwindigkeit bestimmt. Mit einer Ausnahme ( $\beta$ -Phenyläthan-sulfochlorid oberhalb 175° C<sup>22)</sup>) ordnen sich die RG-Konstanten in einem ARRHENIUS-Diagramm zu Geraden (Abb. 1).

Die Steigungen der Geraden entsprechen folgenden Aktivierungsenergien:

Sulfochlorid	Aktivierungsenergie E kcal/Mol	$\Delta E/E$
p-Chlorbenzyl-sulfochlorid	14	$\pm 18\%$
Benzyl-	20	$\pm 9\%$
$\beta$ -Phenyläthan-	20	$\pm 14\%$
$\gamma$ -Phenylpropan-	21	$\pm 27\%$
p-Nitrobenzyl-	24	$\pm 15\%$
Methan-	25	$\pm 38\%$
Äthan-	26	$\pm 19\%$
n-Propan(1)-	29	$\pm 19\%$
o-Nitrobenzyl-	32	$\pm 34\%$
n-Octadecan(1)-	33	$\pm 12\%$
p-Chlorbenzol-	42	$\pm 19\%$
o-Nitrobenzol-	45	$\pm 36\%$
m-Nitrobenzol-	45	$\pm 44\%$
p-Nitrobenzol-	45	$\pm 46\%$
p-Toluol-	50	$\pm 16\%$
Benzol-	50	$\pm 49\%$

Betrachtet man diese Aktivierungsenergien als ein Spiegelbild der für die Abtrennung der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe aufzuwendenden Trennungsenergien, was aus anschließend zu erörternden Gründen berechtigt erscheint, so fällt der relativ große Unterschied zwischen den einzelnen Gruppen auf. Die Trennungsenergien der entsprechenden Halogen-Kohlenwasserstoff-Bindungen<sup>23) 24)</sup> zeigen viel geringere Unterschiede.

$D(\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{Cl}) \sim 90 \text{ kcal/Mol}$ ;  $D(\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{SO}_2\text{Cl}) \sim 50 \text{ kcal/Mol}$ ,

$D(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \dots \text{Cl}) \sim 85 \text{ kcal/Mol}$ ;  $D(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \dots \text{SO}_2\text{Cl}) \sim 20 \text{ kcal/Mol}$ ,

$D(\text{CH}_3 \dots \text{Cl}) \sim 84 \text{ kcal/Mol}$ ;  $D(\text{CH}_3 \dots \text{SO}_2\text{Cl}) \sim 25 \text{ kcal/Mol}$ .

<sup>22)</sup> Zwischen 175° C und 200° C wechselt hier möglicherweise der Spaltmechanismus.

<sup>23)</sup> E. WICKE, Naturwiss. **35**, 335 (1948).

<sup>24)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte u. Funktionen a. Physik, Chemie usw., 6. Aufl., Springer-Verlag Berlin ab 1951, Bd. I, 2, S. 36.

Bemerkenswert ist auch die Gegenüberstellung der aliphatischen mit der araliphatischen Reihe. Man sollte erwarten, daß der Einfluß der Phenylkerne mit Wachsen der Seitenkette abnimmt und das  $\gamma$ -Phenylpropan-sulfochlorid in seinem Pyrolyse-Verhalten dem n-Propan-sulfochlorid weitgehend ähnelt. Das ist nicht der Fall.

Chlorsubstitution im aromatischen Kern des Benzol- wie auch des Benzyl-sulfochlorids begünstigt die Spontanspaltung, während an beiden Grundkörpern Substitution durch Nitrogruppen die Nebenreaktionen verstärkt hervortreten läßt. Beachtlich ist auch, daß beim Erhitzen von p-Chlorbenzol-sulfochlorid auf  $360^{\circ}\text{C}$  noch keine exotherme Sekundärreaktion auftritt.

In der Reihe o-, m- und p-Nitrobenzol-sulfochlorid ist weder für die ermittelten Spaltraten noch für die dazugehörigen Aktivierungsenergien ein alternierender Gang festzustellen. HEDLUND<sup>25)</sup> hatte bei der Hydrolyse der Sulfochloride die gleiche Beobachtung gemacht.

### Zur Frage des Spaltmechanismus

Auch in anderer Beziehung bestehen Parallelen zu HEDLUNDS Ergebnissen. In Abb. 2 sind ordinatenparallele Schnitte aus ARRHENIUS-Diagrammen für Hydrolyse bzw. Solvolyse in Essigsäure gegen einen ebensolchen Schnitt für die Pyrolyse aufgetragen. Bis auf einige unwesentliche, auch von der jeweils gewählten Temperatur abhängigen Platzvertauschungen ordnen sich die Sulfochloride dabei in gegenläufige Reihen.

Dieser Zusammenhang läßt sich mit einer entsprechenden Gegenläufigkeit in der Aktivierungsstelle an den spaltenden Sulfochloriden erklären. Leicht hydrolysierende Vertreter sind thermisch schwer zu spalten und umgekehrt. Weil bei der Hydrolyse ein Bruch der SCl-Bindung erfolgt und die SO-Bindungen in jedem Fall als relativ unbeteiligt angesehen werden können, muß daraus eine Übereinstimmung im Gang der Pyrolyse und in der Festigkeit der CS-Bindungen gefolgert werden. Unterwirft man Benzyl-sulfochlorid gleichzeitig der Pyrolyse und Hydrolyse, so steigt in Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen bei Erhöhung der Temperatur die Bildung von schwefliger Säure und Benzylchlorid bzw. Benzylalkohol gegenüber der entstehenden Sulfosäure.

Die Pyrolyse-Konstanten erstrecken sich über acht Größenordnungen in Abb. 2, dagegen verteilen sich diejenigen der Solvolyse wegen des nivellierenden Einflusses von Solvens und Reaktionspartner, vor allem

<sup>25)</sup> I. HEDLUND, Dissertation Uppsala 1942, Uppsala Universitets Årsskrift 1942, 1.

aber wohl auch wegen des größeren Abstandes zwischen Rest HR- und der Spaltstelle auf nur ein Fünftel dieser Spanne.

Gegen das Vorliegen einer Radikalkettenreaktion sprechen verschiedene Beobachtungen: Der typische Peroxydeinfluß fehlt, bei Zusatz verschiedenartiger Stoffe tritt niemals eine Verlangsamung der

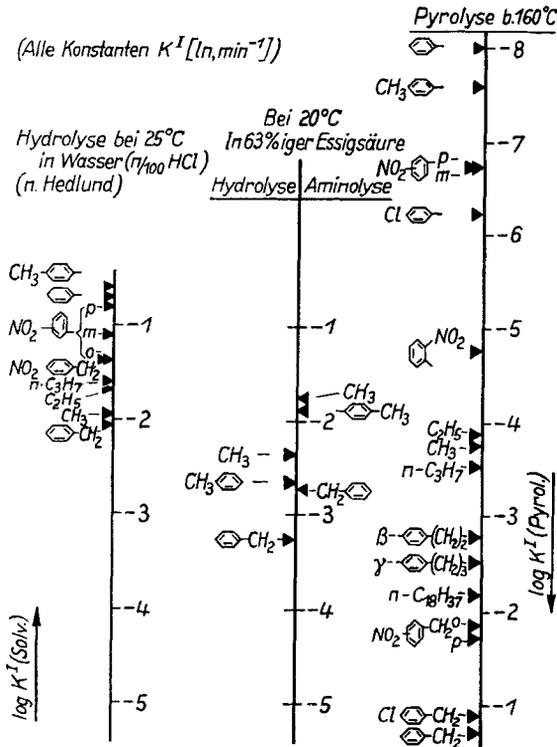
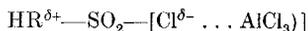


Abb. 2. Vergleich der spontanen Solvolyse und Pyrolyse von Sulfochloriden

Spaltung ein. Die bei einer Radikalbildung zu erwartenden Kombinationen der Radikale  $\text{HR}-\text{RH}$ ,  $\text{HR}-\text{SO}_2-\text{RH}$ ,  $\text{HR}-\text{SO}_2-\text{SO}_2-\text{RH}$  sind im Reaktionsgemisch nicht aufzufinden.

Für eine gegenseitige Beeinflussung von Sulfochloridmolekülen in Richtung der Spontanspaltung gibt es keine Hinweise. Als wichtigste Möglichkeit wäre hier die erleichterte Spaltung und gegenseitige Chlorübertragung zwischen zwei vorher assoziierten Molekülen zu betrachten. Die aus Dichtewerten berechneten Molvolumina verschiedener Sulfochloride<sup>25)</sup> und die Molekulargewichtsbestimmung des Benzyl-sulfochlorids in Benzol geben aber keine Anhaltspunkte für eine Assoziation.

Schließlich ist festzustellen, daß eine in Anlehnung an die für FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen übliche Darstellung formulierte Polarisierung des Sulfochlorid-Moleküls durch Katalysatoren vom Typ des Aluminiumchlorids



in der Regel wohl die Chlorwasserstoff- und Harz-Bildung, nicht aber die Spontanspaltung fördert.

Auch die für eine Heterolyse in der anderen Richtung charakteristischen Produkte wie Sulfinsäure oder Thiosulfosäure-S-ester waren im Reaktionsgemisch nicht aufzufinden. Wir ziehen daher einen homolytischen Bruch der CS-Bindung in Sulfochloriden bei der Pyrolyse in Betracht.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß das Verhalten der Sulfochloride bei der Pyrolyse und damit ihre Temperaturempfindlichkeit in starkem Maße von ihrer Konstitution und von Beimischungen bestimmt werden. Man darf annehmen, daß die Lagerbeständigkeit von Sulfochloriden mit der thermischen Stabilität zusammenhängt und daß deshalb auch hier die Konstitution und der Gehalt an Verunreinigungen einen ausschlaggebenden Einfluß ausüben. An Hand des Schmelz- bzw. Erstarrungspunktes kann nicht ohne weiteres die thermische Beständigkeit einer Sulfochlorid-Fraktion beurteilt werden.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung und Reinigung der Sulfochloride

Sulfochloride wurden portionsweise destilliert. Sie zeigten oft eine erhöhte Spaltrate, wenn sie zuletzt aus sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln wie Äther und Aceton umkristallisiert worden waren. Es wurde deshalb vornehmlich aus raffiniertem Benzin<sup>26)</sup> oder chlorierten Kohlenwasserstoffen umkristallisiert. Fast alle Schmelzpunktbestimmungen wurden unter dem Mikroskop ausgeführt. Die Werte sind deshalb korrigiert angegeben worden. Mit Calciumchlorid als Trockenmittel traten bei einigen Sulfochloriden in ätherischer Lösung Teilzersetzungen auf. Es wurde daher stets über Natriumsulfat getrocknet. Bei den einzelnen Sulfochloriden sind nach den charakterisierenden Angaben die wichtigsten kinetischen Daten in folgender Reihenfolge angefügt worden: Versuchstemperatur (°C), RG-Konstante der Spontanreaktion  $k^I$  (ln, Min<sup>-1</sup>), mittlerer Fehler der Konstanten-Bestimmung  $\Delta k/k$  (%).

Die ersten drei aliphatischen Vertreter wurden nach JOHNSON und SPRAGUE<sup>27)</sup> dargestellt und durch dreimalige Destillation gereinigt:

Methan-sulfochlorid, Sdp.<sub>12</sub> 53° C,  $n_D^{20}$  1,4522; 125° C,  $1,1 \cdot 10^{-5}$ , 90%; 150° C,  $8,7 \cdot 10^{-5}$ , 31%; 160° C,  $1,4 \cdot 10^{-4}$ , 35%.

<sup>26)</sup> Benzin, raffiniert, f. wiss. Zwecke, thiophenfrei, Feinchemie Sebnitz GmbH., Sebnitz/Sa.

<sup>27)</sup> T. B. JOHNSON u. J. M. SPRAGUE, J. Amer. chem. Soc. 58, 1348 (1936).

Äthan-sulfochlorid, Sdp.<sub>12</sub> 60° C,  $n_D^{20}$  1,4532; 125° C,  $8,0 \cdot 10^{-6}$ , 23%; 150° C,  $5,2 \cdot 10^{-5}$ , 40%; 160° C,  $1,2 \cdot 10^{-4}$ , 35%; 175° C,  $4,6 \cdot 10^{-4}$ , 72%.

Propan(1)-sulfochlorid, Sdp.<sub>12</sub> 71° C,  $n_D^{20}$  1,4539; 150° C,  $7,5 \cdot 10^{-5}$ , 37%; 175° C,  $9,5 \cdot 10^{-4}$ , 28%; 190° C,  $1,5 \cdot 10^{-3}$ , 45%.

n-Octadecan(1)-sulfochlorid<sup>28)</sup>, Octadecylchlorid aus n-Octadecanol mit Sulfurylchlorid. Dieses mit Thioharnstoff in A. zum Isothioharnstoffsalz umgesetzt, Rohausbeute 93% d. Th., farbl., durchscheinende Blättchen, Schmp. 112° C (aus A.).

20 g Isothioharnstoff-hydrochlorid in 500 cm<sup>3</sup> Methanol bei 15–20° C mit Chlor in das Sulfochlorid überführt. Rohausbeute 15,8 g, 45% d. Th., Schmp. 61–64° C. Zweimal aus raff. Benzin umkrist. ergab 9 g Reinprodukt vom Schmp. 64,0–64,2° C; 100° C,  $1,7 \cdot 10^{-5}$ , 54%; 125° C,  $2,3 \cdot 10^{-4}$ , 24%; 150° C,  $4,0 \cdot 10^{-3}$ , 42%; 175° C,  $2,6 \cdot 10^{-2}$ , 70%.

n-Octadecan(1)-sulfamid Schmp. 106,5° C.

Benzyl-sulfochlorid nach E. FROMM und J. DE SEIXAS-PALMA<sup>30)</sup> aus Benzylchlorid und Natriumsulfit mit anschließender Chlorierung durch Phosphorpentachlorid. Zweimal aus Aceton/Eiswasser umgefällt, einmal aus absol. Benzol—Äther-Gemisch unterhalb 60° C umkristallisiert. Schmp. 92–93° C. Mol.-Gew.-Bestimmung nach BECKMANN in Benzol: ber. 190,5, gef. 187. 90° C,  $1,4 \cdot 10^{-3}$ , 25%; 100° C,  $4,2 \cdot 10^{-3}$ , 8%; 120° C,  $1,7 \cdot 10^{-2}$ , 10%; 125° C,  $2,8 \cdot 10^{-2}$ , 10%.

β-Phenyläthan-sulfochlorid ebenfalls durch Umsatz des Alkylchlorids mit Natriumsulfit und anschließender Chlorierung mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid<sup>31)</sup>. Einmal aus Ä. mit A-Kohle-Zusatz, zweimal aus raff. Benzin umkrist., Nadeln vom Schmp. 34° C. 125° C,  $5,0 \cdot 10^{-4}$ , 37%; 150° C,  $1,8 \cdot 10^{-3}$ , 28%; 175° C,  $6,1 \cdot 10^{-3}$ , 25%; 185° C,  $1,0 \cdot 10^{-2}$ , 20%; 200° C,  $5,0 \cdot 10^{-2}$ , 42%.

γ-Phenylpropan-sulfochlorid (vgl. <sup>32)</sup>). 0,22 Mol γ-Phenylpropanol, 0,42 Mol 37proz. HCl, 0,22 Mol feingepulverter Thioharnstoff ergaben nach 93 Stunden Kochen 93% d. Th. rohes Isothioharnstoffsalz, Schmp. 56–58° C. Nach Umkristallisieren aus A.: Schmp. 60° C.

In von Trübungen gereinigter Lösung mit 40 g Isothioharnstoff-hydrochlorid in 140 cm<sup>3</sup> Wasser wurde bei +6° C Chlor eingeleitet. Die eingeengten Ä.-Auszüge wurden i. Vak. durch Stehen über konz. Schwefelsäure soweit konzentriert, bis sich bei Kühlen auf –20° C größere Mengen farbloser Kristallmassen ausschieden. Filtration bei –20° C, mehrmals aus Ä. bei tiefen Temperaturen umgelöst. Mehrwöchige Trocknung in flacher Schicht über konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur i. Vak., Schmp. –4° C ( $\pm 2^\circ$  C). C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>SCI 218,6 ber. S 14,66, gef. S 14,30;  $n_D^{20}$  1,5412; 125° C,  $5,9 \cdot 10^{-4}$ , 40%; 150° C,  $3,0 \cdot 10^{-3}$ , 70%; 175° C,  $1,2 \cdot 10^{-2}$ , 70%.

Die Nitrobenzyl-sulfochloride wurden analog bzw. nach der von SPRAGUE und JOHNSON<sup>33)</sup> für die p-Verbindung gegebenen Vorschrift dargestellt.

o-Nitrobenzyl-sulfochlorid, 81% d. Th. rohes Isothioharnstoff-hydrochlorid, Schmp. 89–90° C, nach Umkrist. aus Benzol, Schmp. 92–93° C.

<sup>28)</sup> G. GEISELER u. F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **89**, 1100 (1956).

<sup>29)</sup> W. WALLIS, Dissertation Leipzig 1955.

<sup>30)</sup> E. FROMM u. J. DE SEIXAS-PALMA, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3312 (1906).

<sup>31)</sup> E. B. EVANS, E. E. MABBOTT u. E. E. TURNER, J. chem. Soc. London **1927**, 1161.

<sup>32)</sup> P. W. CLUTTERBUCK u. J. B. COHEN, J. chem. Soc. London **1923**, 2507; F. CHALLENGER u. P. H. CHLAPHAN, ebenda **1948**, 1615; W. E. TRUCE u. J. P. MILLONIS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 974 (1952).

<sup>33)</sup> J. M. SPRAGUE u. T. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1837 (1937).

Rohes Sulfochlorid 91% d. Th., nach Umfällen aus Azeton/Wasser, Schmp. 60—61° C. Zweimal aus raff. Benzin bei Temperaturen unterhalb 55° C umkrist., schwertförmige Nadeln vom Schmp. 63—64° C. o-Nitrobenzyl-sulfamid 137° C (vgl. <sup>32)</sup> und <sup>34)</sup>). 150° C,  $6,0 \cdot 10^{-3}$ , 45%; 175° C,  $4,8 \cdot 10^{-2}$ , 55%; 200° C,  $2,8 \cdot 10^{-1}$ , 200%.

p-Nitrobenzyl-sulfochlorid, zweimal aus Benzol und einmal aus raff. Benzin umkrist., Schmp. 92,1—92,4° C. 125° C,  $1,2 \cdot 10^{-3}$ , 30%; 150° C,  $7,6 \cdot 10^{-3}$ , 25%; 175° C,  $4,4 \cdot 10^{-2}$ , 45%; 200° C,  $2,5 \cdot 10^{-1}$ , 200%.

p-Chlorbenzyl-sulfochlorid. 0,1 Mol p-Chlorbenzylchlorid und 0,1 Mol Thioharnstoff getrennt in insgesamt 15 cm<sup>3</sup> 95proz. Äthanol gelöst, eine Stunde am Rückfluß gekocht (Lösung nahm rötliche Farbe an), 67% d. Th. rohes Isothioharnstoff-hydrochlorid vom Schmp. 192° C. Nach Umkristallisieren aus A., Schmp. 199—201° C.

15 g Isothioharnstoffsalz in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, nach Filtration einer Trübung und etwas rötlichem Harz wurde Chlor bei + 6° C eingeleitet. Nach üblicher Aufarbeitung wurden weitere Trübungen abfiltriert und der Ä. bei niedriger Temperatur bis zum Ausscheiden gelblicher Kristallmassen i. Vak. entfernt. Rohausbeute 6,8 g, 45% d. Th. Einmal aus Tetrachlorkohlenstoff und zweimal aus raff. Benzin umkrist.: Farblose Prismen vom Schmp. 95,0—95,2° C, wenig löslich in raff. Benzin, fast unlöslich in Petroläther, löslich in Ä., 1,2-Dichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff. 125° C,  $4,5 \cdot 10^{-2}$ , 10%; 150° C,  $8,3 \cdot 10^{-2}$ , 18%; 175° C,  $2,3 \cdot 10^{-1}$ , 28%.

Benzol-sulfochlorid, „f. wiss. Zwecke“ (VEB Laborchemie Apolda), zweimal i. Vak. über einen Raschigfüllkörper-Aufsatz rektifiziert. Sdp.<sub>12</sub> 127° C,  $n_D^{20}$  1,5520. 225° C,  $4,0 \cdot 10^{-5}$ , 75%; 250° C,  $4,6 \cdot 10^{-4}$ , 80%; 265° C,  $3,1 \cdot 10^{-3}$ , 95%.

p-Toluol-sulfochlorid, „reinst f. wiss. Zwecke“ (VEB Schering, Bln.-Adlershof), zweimal aus Aceton/Wasser umgefällt, zweimal aus raff. Benzin umkrist., Trocknung über Paraffinschnitzeln und konz. Schwefelsäure. Schmp. 68,6—69,0° C. 215° C,  $2,5 \cdot 10^{-5}$ , 63%; 225° C,  $9,1 \cdot 10^{-5}$ , 60%; 235° C,  $2,0 \cdot 10^{-4}$ , 55%; 250° C,  $1,1 \cdot 10^{-3}$ , 22%; 265° C,  $5,0 \cdot 10^{-3}$ , 60%.

p-Chlorbenzol-sulfochlorid, durch Chlorieren von Na-p-Chlorbenzolsulfonat mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid. Nach Umkristall. aus Ä. zeigten verschiedene Fraktionen bläulichweiße Tribolumineszenz, die nach weiterem, zweimaligem Umkrist. aus Gemisch Tetrachlorkohlenstoff mit raff. Benzin nicht mehr zu beobachten war. Schmp. 53,8—54,2° C. 225° C,  $4,0 \cdot 10^{-4}$ , 45%; 250° C,  $3,5 \cdot 10^{-3}$ , 35%; 275° C,  $2,0 \cdot 10^{-2}$ , 60%.

o-Nitrobenzol-sulfochlorid, analog zu der von H. MEERWEIN<sup>35)</sup> für das p-Isomere gegebenen Vorschrift aus o-Nitranilin über das Diazoniumchlorid hergestellt, 49% d. Th. rohes Sulfochlorid vom Schmp. 67° C. Einmal aus Ä. unter Kieselgur-Zusatz (A-Kohle war weniger günstig) und zweimal aus raff. Benzin mit geringem Tetrachlorkohlenstoff-Zusatz umkrist., wobei 50° C nicht überschritten wurden. Trocknung über Paraffinschnitzel und konz. Schwefelsäure i. Vak., flache Prismen mit ganz schwach gelber Eigenfarbe, Schmp. 69,5—69,7° C; 175° C,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ , 57%; 185° C,  $3,3 \cdot 10^{-4}$ , 35%; 200° C,  $2,0 \cdot 10^{-3}$ , 90%.

m-Nitrobenzol-sulfochlorid aus Nitrobenzol und Chlorsulfonsäure<sup>36)</sup>. Rohausbeute 42% d. Th. vom Schmp. 61° C. Zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff und zweimal

<sup>34)</sup> R. L. SHRINER u. R. C. FUSON, The Systematic Identification of Organic Compounds, New York 1948.

<sup>35)</sup> H. MEERWEIN, Farbwerke Bayer, Leverkusen, Dtsch. Bundes-Pat. 859 461, Chem. Zbl. 1953, 7932.

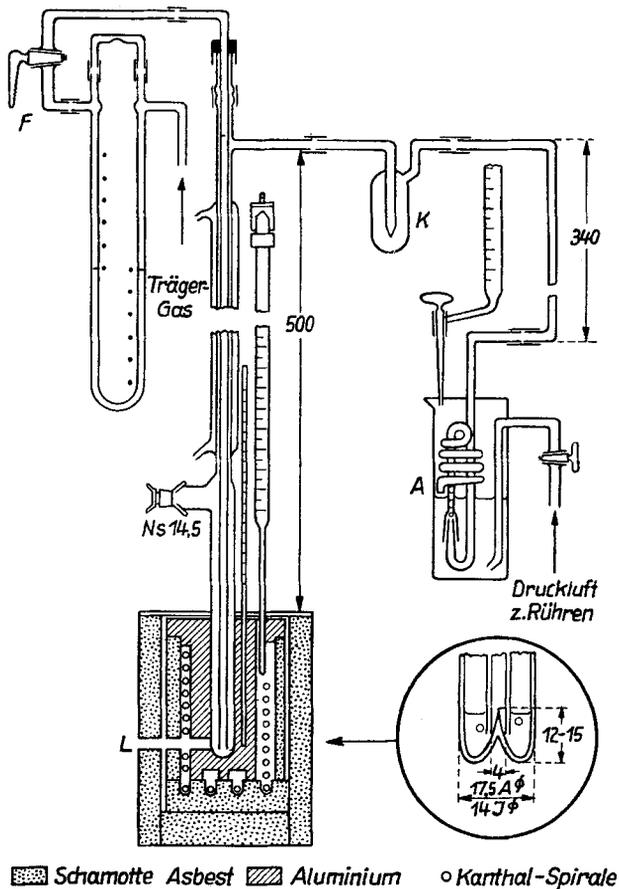
<sup>36)</sup> F. VON HEYDEN, Nachf., DRP. 89997, Friedländer 4, 39.

aus raff. Benzin mit etwas Tetrachlorkohlenstoff-Zusatz umkrist. Stabförmige Rhomben vom Schmp.  $63,9-64,2^{\circ}\text{C}$ ;  $225^{\circ}\text{C}$ ,  $2,1 \cdot 10^{-4}$ , 42%;  $235^{\circ}\text{C}$ ,  $5,1 \cdot 10^{-4}$ , 40%;  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-3}$ , 90%.

p-Nitrobenzol-sulfochlorid<sup>34</sup>). Rohausbeute 67% d. Th. vom Schmp.  $77^{\circ}\text{C}$ . Einmal aus Chloroform und zweimal aus raff. Benzin mit geringem Tetrachlorkohlenstoff-Zusatz bei Temperaturen unterhalb  $55^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Schwertförmige Kristalle von ganz schwacher, rein zitronengelber Eigenfarbe, Schmp.  $79,8-80,5^{\circ}\text{C}$ ;  $225^{\circ}\text{C}$ ,  $1,9 \cdot 10^{-4}$ , 48%;  $235^{\circ}\text{C}$ ,  $5,0 \cdot 10^{-4}$ , 40%;  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-3}$ , 100%.

### Kinetische Pyrolyseversuche

Das Zersetzungsgefäß bestand aus Jenaer Gerätéglass 20 und hatte im Unterteil die Dimension eines normalen Reagenzglases. Der Boden war kegelförmig eingestülpt worden



■ Schamotte Asbest    ▨ Aluminium    ○ Kanthal-Spirale

Abb. 3. Pyrolyse-Apparatur

(Abb. 3), um bei Verstopfungen einen neuen Gasdurchschnitt durch Höherziehen des Gasleitungsrohres schaffen zu können. Der Einwurf der Substanzen erfolgte durch einen angeschmolzenen Seitenarm, dem sich in Strömungsrichtung ein Rückflüßkühler, eine

bedarfswise gekühlte Kühlfalle K und das mit etwa 0,5proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung gefüllte Absorptionsgefäß anschloß. Die Spaltgase wurden nach dem Mammutpumpenprinzip durch eine Glasspirale bewegt und bei geringem Druckgefälle rasch und vollständig in der Vorlageflüssigkeit absorbiert. Während der Titration mit  $n/10$ - $\text{KHCO}_3$ -Lösung (25-cm<sup>3</sup>-Bürette, Teilung in 0,1 cm<sup>3</sup>) gegen Bromphenolblau wurde mittels Druckluft gerührt. In gewissen Zeitabständen wurden VOLHARD-Bestimmungen in aliquoten Teilen der Vorlageflüssigkeit gemacht. Der Schwefeldioxydwert wurde dann als Differenz erhalten. Gelegentliche Sulfatbestimmungen in anderen aliquoten Teilen dienten zur Kontrolle, vor allem wenn „Fremdsäure“ (Sulfosäure aus der Hydrolyse von überangem Sulfochlorid, bei Zersetzung von Nitroderivaten gelegentlich auch Stickstoffsauerstoffsäuren) auftrat.

Flüssige Proben wurden durch den Seitenarm mit besonderer, als Wägegefäß ausgebildeter Pipette, deren Spitze in Richtung des Gefäßbodens abgewogen war, eingefüllt. Als Trägergas diente meist ein unter den in der organischen Elementaranalyse üblichen Vorsichtsmaßnahmen hergestellter Kohlendioxydstrom, der erst mit Bleiacetatlösung (zur Entfernung von H<sub>2</sub>S-Spuren), dann mit Kaliumbicarbonat-Lösung gewaschen, durch konz. Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknet und an Hand eines mit Paraffinöl gefüllten Strömungsmanometers auf eine konstante Strömungsgeschwindigkeit eingestellt wurde. Ein elektrisch geheizter Aluminiumblock wirkte als Thermostat. Von zwei in Höhe des Gefäßbodens angebrachten Bohrungen im Aluminiumblock, welche senkrecht aufeinander standen, wurde die eine mit einer Lampe L beleuchtet, die andere diente zur Beobachtung der Zersetzungsvorgänge.

Sulfochlorid wurde meist in Mengen zwischen 1 und 3 mMol, gelegentlich bis zu 10 mMol eingesetzt. Das Trägergas strömte mit Geschwindigkeiten im Bereich von 4 cm<sup>3</sup>/Min. bis 25 cm<sup>3</sup>/Min. Die mittleren Temperaturschwankungen des Aluminiumblocks lagen bei 0,5° C, im Glasgefäß waren sie geringer. Die Trägergas-Strömungsgeschwindigkeit schwankte normalerweise um 3–10%. Erforderlichenfalls konnte alle 15 Sekunden eine Bestimmung im Absorptionsgefäß gemacht werden.

## Aufarbeiten der Ansätze

### Trennungen

Zur Abtrennung organischer Bestandteile aus den Spaltgasen wurden in die Kühlfalle K etwa 0,5 cm<sup>3</sup> Mepasin gegeben. Die Mepasinfraction wurde nach Versuchsende längere Zeit mit wäßrigem Aceton am Rückfluß gekocht (A 1). Das Restgas perlte in wasserstoffperoxydhaltiges Wasser. Der Rückstand aus dem Zersetzungsgefäß wurde mit wenig absol. Äther und erforderlichenfalls mechanischer Nachhilfe möglichst vollständig in ein Schliffkölbchen überführt, nach Zusatz von ein Viertel des Flüssigkeitsvolumens raff. Benzin am aufsteigenden Kühler vorsichtig erhitzt. Mit Verschwinden des Äthers fiel Harz, oft zusammen mit etwas Sulfochlorid, aus. Die abdekantierte Benzinquase (A 2) wurde ebenso wie die Harzrückstände (A 3) zur Zerstörung von Sulfochlorid längere Zeit mit wäßrigem Aceton am Rückfluß gekocht.

### Flüchtige Produkte

Von A 1, A 2, A 3 wurden wäßrige Auszüge gemacht und vereinigt. In ihnen wurde Chlorid nach VOLHARD bestimmt und auf Sulfochlorid umgerechnet. Aus den ebenfalls vereinigten organischen Phasen von A 1 und A 2 ergab sich nach einem PARR-Aufschluß

Versuche mit Analyse der Harzprodukte  
 (Sauerstoff wurde bei den Elementaranalysen wie üblich als Differenz errechnet. Die Aufteilung des Sauerstoff-Defizits gegenüber dem Ver-  
 hältnis 1:2 in —SO<sub>2</sub>— erfolgte willkürlich auf —SO— und —S—)

Substanz	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —SO <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —SO <sub>2</sub> Cl	p—CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>2</sub> Cl	m—NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>2</sub> Cl
Einwaage g	10 10 10	16	20 20 20 20 70 100 10 20	10 10
Zusatz	0,2 g — 0,2 g AlCl <sub>3</sub> — FeCl <sub>3</sub>	0,01 g AlCl <sub>3</sub>	— — — — — 0,1 g 0,2 g AlCl <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	— —
Heizbad °C	150 160 150	250	250 250 250 250 250 200	220 220
Dauer Min.	540 420 670	60	45 90 120 660 600 600 240 200	50 600
Exotherme Sekundär- reakt. nach Min.			220 120 95 25 3	65
Maximale Temperatur °C	150 160 150	270	255 250 255 270 350 520 275 260	220 260
Nach Aufarbeitung:				
HRSO <sub>2</sub> Cl g	0,1 0,1 0	9,3	18,1 17 14,4 0,5 0,6 0,6 0 0	5,8 0
HRCl g	0,3 6,1 0,2	2	0,5 0,9 0,9	
Harz g	5,8 0,4 5,9	3,2	0,8 1,3 3,2 12,7 45,2 68 7,1 14,5	2,5 5,7
Aus Elementaranalyse des jeweiligen Harzes errechnet sich ein Verhältnis:				
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —		56	56 56 56 56 56 56 56	56 56
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> —				
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> —				
—SO <sub>2</sub> —		27	29 32 29 6 7 9 24 23	22
—SO—		17	2 31 28 32 24 26	13
—S—				8
—Cl		32	28 21 20 6 6 7 4 3	40 19
Elementaranalysen passen auf:	Mol-Gew. n. Rast im benzollösl. Anteil: 1070			
Brom-Addition	H <sub>2</sub> [—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> —] <sub>n</sub>			+

ein Chlorwert, welcher auf Alkylchlorid umgerechnet wurde. In der Absorptionslösung wurden Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff des Gasstromes als Bariumsulfat bzw. Silberchlorid bestimmt.

### Harzprodukte

Der Rückstand von A 3 wurde mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Paraffinschnitzeln und konz. Schwefelsäure getrocknet, auf den Gehalt an Schwefel und Chlor nach PARR analysiert und auf molare Mengen der organischen Anteile in den Sulfochloriden umgerechnet. Von einem etwas größeren Ansatz ausgehend wurde bei jeder Substanz außerdem restliches Sulfochlorid sowie Alkylchlorid nach der oben genannten Vorschrift abgetrennt und durch Umsatz mit Ammoniak bzw. im Anschluß an eine destillative Abtrennung in üblicher Weise identifiziert<sup>34</sup>).

### Präparative Versuche

Als Reaktionsgefäß dienten 100—250 cm<sup>3</sup> große Mehrhalskölbchen, versehen mit Thermometer, Rührer, Gaszu- und Gasableitung. Bei Versuchen im Schwefeldioxydstrom wurde das Gas einer Stahlflasche entnommen und mit Wasser und konz. Schwefelsäure gewaschen. Chlorwasserstoff wurde aus p. A. konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure hergestellt.

Zur Aufarbeitung von Versuchen, welche „Primärharze“ oder ähnliche schmierartige Produkte enthielten, wurde das erkaltete, fein gepulverte Reaktionsgemisch mit möglichst wenig raff. Benzin kalt extrahiert, um Alkylchlorid abzutrennen. Die Isolierung und Identifizierung des Alkylchlorids erfolgte nach Überführen des Extrakt-Inhaltes in Methanol, Hydrolyse des begleitenden Sulfochlorids bei Zimmertemperatur unter Zusatz kleiner Mengen wäßriger n/1-NaOH und Ausäthern. Auf die begleitende Sulfochloridmenge wurde durch eine Chlorionenbestimmung in den vom Ausäthern zurückgebliebenen Rückständen geschlossen.

Der Hauptteil des Sulfochlorids wurde meist aus dem Rückstand der Benzineextraktion mit größeren Mengen siedenden Petroläthers (Sdp. 30—50° C) von begleitenden Schmier- und Harzen abgetrennt und nach Abtreiben des Petroläthers über Paraffinschnitzeln getrocknet.

Die Aufarbeitung von Ansätzen, welche Sekundärharze enthielten, umfaßte im wesentlichen eine Extraktion des fein zerteilten Harzes mit Äther, um Sulfochlorid-Reste, die verspritzt und deshalb nicht mit umgesetzt waren, aus den Harzen zu entfernen; bei Versuchen mit Katalysatorzusatz wurde anschließend noch mit halbkonz. Salzsäure und schließlich mehrmals mit Wasser extrahiert. Trocknung bei 120° C.

### Konkurrierende Pyrolyse und Hydrolyse von Benzylsulfochlorid

Genau gewogene Proben von etwa 1 g Benzylsulfochlorid wurden in 40 cm<sup>3</sup> Dioxan von Versuchstemperatur gelöst, mit vorgewärmtem Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und mehrere Stunden im Thermostaten belassen. In verdünnten Teilen der Ansätze wurden Chlor-Ionen nach VOLHARD und Sulfat-Ionen nach Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als BaSO<sub>4</sub> bestimmt.

Temperatur °C	20	60	92
Dauer (Stunden)	15	6	6
Mol-% Cl'	99,9	98,8	96,6
Mol-% SO <sub>4</sub> '	1	3,3	7,6

Die Ansätze bei 60° C bzw. 92° C zeigen eine sich mit der Zeit verstärkende Trübung. Das Fehlen des dem Alkylchlorid entsprechenden Defizits bei den Chlor-Werten dürfte auf Umsatz zwischen Benzylchlorid und Silbernitrat während der VOLHARD-Titration zurückzuführen sein.

*Jena, Institut für technische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1959.