

# Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln

I. Mitteilung

## Über den direkten Ersatz von Sulfogruppen durch Chlor

Von

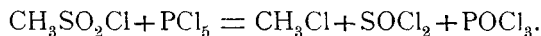
Hans Meyer

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

Die ersten Beobachtungen über den direkten Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor hat Carius<sup>1</sup> gemacht.

Wie er fand, werden Methyl- und Äthylsulfochlorid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150 bis 160° in Chlor-methyl, respektive Chloräthyl, Thionylchlorid und Phosphor-oxychlorid umgewandelt:



Die gleiche Reaktion, auf das im Laboratorium von Carius durch Kimberly dargestellte »Naphtylthionchlorür« (Naphtalin- $\alpha$ -sulfochlorid) angewandt, führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu  $\alpha$ -Chlornaphtalin.

Im Jahre 1872 hat dann Barbaglia<sup>2</sup> beim Erhitzen von benzylsulfosaurem Kalium mit überschüssigem Phosphorpen-

<sup>1</sup> Annalen, 114, 140 (1860).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 5, 272 (1872).

chlorid Benzylchlorid und haben Barbaglia und Kekulé<sup>1</sup> beim Destillieren von benzolsulfosaurem Kalium mit Pentachlorid oder beim Erhitzen unter Druck auf 200° Chlorbenzol und aus *p*-Phenolsulfochlorid Dichlorbenzol erhalten.

Rimarenko<sup>2</sup> und Cleve<sup>3</sup> haben  $\beta$ -Chlornaphtalin durch Destillation von Naphtalinsulfochlorid mit  $\text{PCl}_5$  dargestellt.

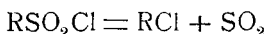
Wie für die Darstellung der Carbonsäurechloride und der Chloride der aromatischen Sulfosäuren hat sich nun bei Versuchen, die ich mit Karl Schlegl vor längerer Zeit begonnen<sup>4</sup> und dann mit Robert Beer fortgesetzt habe, auch für den Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor das Thionylchlorid den Phosphorchloriden als wesentlich überlegen erwiesen, ja es hat den Anschein, als ob die Reaktion von Carius ihren glatten Verlauf in Fällen, wo unter Druck gearbeitet wurde, nur dem bei der Reaktion mitentstehenden Thionylchlorid verdanke. Das kann im übrigen nicht wundernehmen, denn die leichte Beweglichkeit, welche die Sulfo-Gruppe unter Umständen erhält, erscheint zumeist durch Lösung in nicht wässrigen Lösungsmitteln veranlaßt. In einer folgenden Mitteilung wird darauf näher eingegangen.

### Einwirkung von Thionylchlorid auf Sulfosäurechloride.

Läßt man Thionylchlorid bei 160 bis 180° mehrere Stunden lang auf aromatische Sulfosäuren einwirken, so wird die Sulfogruppe glatt in Form von Schwefeldioxyd abgespalten und der zugehörige chlorierte Kohlenwasserstoff gebildet.

Das Thionylchlorid wirkt hier also nicht als chlorierendes Agens, sondern als nicht indifferentes oder, wie man vielleicht einfacher sagen könnte, als differentes Lösungsmittel.

Daß auch bei Abwesenheit des Thionylchlorids und wirksamer Lösungsmittel überhaupt die Reaktion



<sup>1</sup> Berl. Ber., 5, 876 (1872).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 9, 665 (1876).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 10, 1723 (1877).

<sup>4</sup> Mon. f. Ch., 34, 565 (1913).

statthat, respektive statthaben kann, wurde in mehrern Fällen konstatiert. Die Ausbeute war aber in keinem Fall gut. Die Hauptmenge des Sulfochlorids bleibt vielmehr auch beim Erhitzen auf  $200^{\circ}$  übersteigende Temperaturen unverändert (namentlich bei Benutzung von Lösungsmitteln, die wie Tetrachlorkohlenstoff ganz indifferent sind) oder wird in komplizierter Weise verwandelt.

Es ist auch nicht notwendig, die Sulfosäurechloride zu isolieren, man kann vielmehr direkt von den fast immer leichter zugänglichen Alkalisalzen ausgehn; denn auch die hierbei als Neben- oder Hauptprodukt entstehenden Sulfosäureanhydride werden bei der weitem Einwirkung des Reagens in die Sulfochloride verwandelt.

Dementsprechend kann man auch die Sulfosäureanhydride in Chloridivate der betreffenden Kohlenwasserstoffe verwandeln.

Die Reaktionstemperatur ist von der Natur der Sulfosäure abhängig. Im allgemeinen wird man bei  $160$  bis  $180^{\circ}$  arbeiten; in der Anthrachinonreihe muß man manchmal auf  $200$  bis  $220^{\circ}$  hinaufgehn.

### Beispiele.

2 g Parachlorbenzolsulfosäure wurden mit  $4 \text{ cm}^3$  Thionylchlorid 7 Stunden lang im Einschlußrohr auf  $180^{\circ}$  erhitzt.

Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, mit Lauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Es ging ein farbloses Öl über, das mit Äther gesammelt wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand. Schmelzpunkt  $51$  bis  $52^{\circ}$ , nach dem Umkrystallisieren aus wenig Äther und Abpressen Schmelzpunkt  $52$  bis  $53^{\circ}$ . Der Mischungsschmelzpunkt mit reinem Paradichlorbenzol zeigte keine Depression. Die Ausbeute war quantitativ.

3 g benzolsulfosaures Natrium, in gleicher Weise behandelt, lieferten ausschließlich bei  $132^{\circ}$  siedendes Chlorbenzol. Dasselbe Resultat wurde mit Benzolsulfosäureanhydrid erhalten (Reaktionstemperatur  $160$  bis  $170^{\circ}$ ).

Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure und Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure in Form der Natriumsalze und als freie Säuren auf 200 bis 220° 8 bis 9 Stunden lang erhitzt, gaben die entsprechenden Chloranthrachinone, doch war namentlich das  $\alpha$ -Chloranthrachinon nicht leicht zu reinigen. Wahrscheinlich tritt teilweise Umlagerung der Sulfosäure bei der hohen Reaktionstemperatur ein.

---