

Über eine Methode zur Bestimmung von Sulfochloriden.

Von

F. Drahowzal und D. Klamann.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Der Gehalt einer Substanz an Sulfochlorid oder Carbonsäurechlorid läßt sich durch Bestimmung des Gesamtchlors nur dann ermitteln, wenn sonst kein andersartig gebundenes Halogen vorliegt. Die Verseifungszahl kann dagegen nur bei Abwesenheit anderer verseifbarer Substanzen herangezogen werden. Aus diesem Grunde haben wir die in Gegenwart von Wasser oder Alkohol beobachtete heftige Reaktion von Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid¹ zur Ausarbeitung einer Bestimmungsmethode von Sulfochloriden verwertet.

Es hatte sich gezeigt, daß Sulfochloride und auch Carbonsäurechloride von wasserhaltigem Pyridin rasch und quantitativ verseift werden, worauf das so in ionogene Form übergeführte Chlor nach Ansäuern mit Salpetersäure sofort titriert werden kann². In Sulfochloriden, die wie das p-Toluolsulfochlorid mit Wasser allein in der Kälte erst nach geraumer Zeit merklich reagieren, kann vor der eigentlichen Sulfochloridbestimmung der Gehalt an eventuell vorhandenem ionogenem Chlor ermittelt werden.

Hierzu wird die Probe erst mit Wasser geschüttelt und in diesem dann nach Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure das Chlor titriert. Zur Bestimmung des Sulfochloridgehaltes wird eine gesonderte Einwaage mit wäßrigem Pyridin versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und dann das Chlor titriert. Bei Abwesenheit von ionogenem Chlor bzw. nach Auswaschen desselben kann die Prüfung auf Sulfochlorid auch bloß qualitativ durchgeführt werden.

¹ F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. **82**, 460 (1951).

² Anilin und Chinolin können ebenso verwendet werden. Ansäuern ist unbedingt erforderlich, da Silberchlorid in freiem Pyridin löslich ist.

Unsere Arbeitsmethode erwies sich als sehr einfach und zeitsparend; vor allem bei zahlreichen Reihenuntersuchungen konnte sie bestens angewandt werden. Es stören lediglich Substanzen mit sehr beweglichem Halogen, wie z. B. Benzylchlorid und 2,4-Dinitrochlorbenzol.

Experimenteller Teil.

Die Titration des Chlors wurde nach der Methode von *Volhard*³ in der Modifikation nach *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*⁴ ausgeführt. Bei der Bestimmung des ionogenen Chlors ist jedoch ein Aufkochen des Silberchloridniederschlags nicht möglich, da bei höherer Temp. bereits merkliche Reaktion des Sulfochlorids mit Wasser eintreten kann.

Beispiel der quantitativen Bestimmung von p-Toluolsulfochlorid in einem p-Toluolsulfosäureester.

5,351 g n-Butyl-p-toluolsulfonat, dessen Gehalt an ionogenem Chlor in der oben genannten Weise zu 0,00070 g/l g Sbst. ermittelt worden war, wurden zunächst mit etwa der gleichen Menge Pyridin und dann unter Kühlung mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Bei Anwesenheit von Sulfosäureestern ist eine Erwärmung tunlichst zu vermeiden, da das gebildete Pyridinhydrochlorid mit dem Ester unter Bildung von Alkylchlorid reagiert und somit Chlorverluste eintreten. Nach wenigen Min. wurde mit 30 bis 50 ccm dest. Wasser und mit Salpetersäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches versetzt, wobei sich die Hauptmenge des Esters wieder ausschied. Nun wurde mit 0,1 n Silbernitrat- und Ammoniumrhodanidlösung in der oben genannten Art titriert. Die verbrauchten 12,41 ccm 0,1 n Silbernitrat entsprachen 0,008223 g Gesamtchlor/l g Einwaage.

Aus der Differenz der Werte für das ionogene und das Gesamtchlor errechnete sich die Menge des auf das Sulfochlorid entfallenden Chlors mit 0,007523 g/l g Einwaage. Das entsprach 0,04045 g p-Toluolsulfochlorid/l g Einwaage, das sind 4,045%.

Ein gereinigtes p-Toluolsulfochlorid vom Schmp. 69° C gab nach oben beschriebener Methode z. B. folgende Werte (ionog. Chlor negativ):

Einwaage g	0,1 n AgNO ₃ ccm	0,1 n NH ₄ SCN ccm	Gef. % p-Toluol- sulfochlorid
0,5193	30	2,81	99,85
0,4371	30	7,11	99,93
0,4514	30	6,22	100,18

Vom gleichen p-Toluolsulfochlorid wurde der Gehalt an Gesamtchlor nach *Carius* bestimmt und weiterhin das verseifbare Chlor durch Titration desselben in der durch Verseifen mit chloridfreier, alkohol. KOH erhaltenen Lösung mit Silbernitrat nach Ansäuern mit Salpetersäure. Der Wert des letzteren Chlorgehaltes stimmte gut mit dem nach unserer Methode erhaltenen überein, der Gesamtchlorgehalt lag etwas zu hoch.

³ Liebigs Ann. Chem. **190**, 23 (1878).

⁴ Z. anorg. allg. Chem. **63**, 330 (1909). — Vgl. auch *F. P. Treadwell*, Analytische Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 615. 1943.

Tabelle 1. Chlorbestimmung in p-Toluolsulfochlorid (Schmp. 69° C) nach anderen Methoden.

	Gesamtchlor nach <i>Carius</i>		Titration nach Verseifung mit KOH
g Einwaage	0,1082	0,1363	0,5237
g AgCl	0,0823	0,1040	—
ccm 0,1 n AgNO ₃	—	—	27,39
% Cl	18,81	18,87	18,544
entspr. % Sulfochlorid	101,16	101,48	99,707

Tabelle 2. Bestimmung von verschiedenen gereinigten Säurechloriden mit Hilfe von Pyridin.

	Einwaage g	ccm 0,1 n AgNO ₃	Entspr. % Säurechlorid
Benzolsulfochlorid	0,3850	21,77	99,87
Benzoylchlorid	0,5749	41,20	100,74
Ölsäurechlorid	0,8955	29,80	100,13
p-Toluolsulfochlorid	0,4970	26,01	99,77 ⁵
„	0,5380	28,15	99,75 ⁶

Den Beweis, daß die Chlorverluste bei anwesenden Estern durch die Umsetzung derselben mit dem gebildeten Pyridinhydrochlorid unter Bildung von Alkylchloriden eintreten¹, erbrachte folgender Versuch:

Reines p-Toluolsulfochlorid gab auch nach Wärmebehandlung mit wäßr. Pyridin die entsprechenden Werte. Wurde jedoch nach einer so vorgenommenen Verseifung ein p-Toluolsulfosäureester zugesetzt und abermals kurz erhitzt, so zeigte die Titration einen wesentlich geringeren Wert (bei unseren Versuchen oft nur 50%) des tatsächlichen Chlorgehaltes an.

Alkylchloride (z. B. Butylchlorid) reagierten unter diesen Bedingungen nur geringfügig mit Pyridin.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Untersuchungen über die Reaktionsweise von Sulfo- säure- und Carbonsäurechloriden mit Pyridin und Wasser wird eine Methode zur raschen qualitativen und quantitativen Bestimmung derselben beschrieben, die vor allem bei Anwesenheit anderer verseifbarer oder chlorhaltiger Substanzen mit Vorteil angewandt werden kann.

⁵ Mit Anilin.

⁶ Mit Chinolin.