

542. H. Beckurts u. R. Otto: Bequeme Methode der Darstellung des Schwefelsäuremonochlorhydrins. Zur Bildung von Sulfurylchlorid aus dem Chlorhydrin.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. F. Tiemann.)

Die bislang üblichen Methoden zur Darstellung des von A. W. Williamson entdeckten Semiclorigides der Schwefelsäure beruhen auf der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Nordhäuser Schwefelsäure oder der Einwirkung von Salzsäuregas auf Schwefeltrioxyd¹⁾. Dewar und Cranston stellen es durch Sättigung von concentrirter, rauchender Schwefelsäure mit Salzsäure bei 120° dar²⁾, und M. Müller³⁾ empfiehlt ein Gemenge von Phosphorsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure im Salzsäurestrom zu destilliren. Uns schien es wahrscheinlich, dass die seit einiger Zeit in den Handel kommende, krystallisirte, rauchende Schwefelsäure ein ausserordentlich bequemes Mittel zur Darstellung beliebiger Mengen der Verbindung abgeben werde. Der Versuch bestätigte unsere Vermuthung. Die von uns verwandte Säure, bei mittlerer Temperatur eine strahlig krystallinische Masse, welche in der Wärme zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit schmolz, enthielt 38—39 pCt. Schwefelsäureanhydrid und war demnach fast reine Pyroschwefelsäure. Zur Darstellung des Präparates leitet man in die in einer mit gut gekühlter Vorlage verbundenen Retorte befindliche, flüssige Säure so lange trocknes Salzsäuregas, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird, und destillirt hierauf das unter bedeutender Temperaturerhöhung entstandene Chlorhydrin ab⁴⁾. Das in der Regel schwach gefärbte Destillat wird schliesslich durch einmalige Rectification, wobei fast die ganze Menge zwischen 149 und 151° übergeht, gereinigt. Die Ausbeute ist eine der theoretischen fast gleiche. So gaben z. B. 250 g krystallisirter, rauchender Schwefelsäure bei einem Versuche 145 g, bei einem anderen 153 g rohes Schwefelsäuremonochlorhydrin; bei einem

¹⁾ A. W. Williamson, Ann. Chem. Pharm. 92, 242; E. Williamson, Journ. pr. Chem. 73, 73; Baumstark, Ann. Chem. Pharm. 140, 75; St. Williams, Zeitschr. Chem. 1869, 666; Michaelis, Gmelin-Krauts Handbuch I, Abth. 2, S. 406.

²⁾ Chem. News 22, 174.

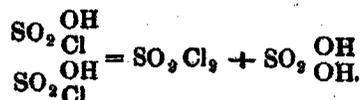
³⁾ Diese Berichte VI, 227.

⁴⁾ Wenn es richtig ist, dass sich — wie, vermuthlich nach einer Angabe von Williams, die meisten Lehrbücher behaupten — Schwefelsäure und Schwefelsäurechlorhydrin zu Salzsäure und Pyroschwefelsäure umsetzen (die Bedingungen der Reaction haben wir nirgends finden können), so kann die Bildung des Chlorhydrins bei Einwirkung von Salzsäure auf Pyroschwefelsäure nur auf eine Massenwirkung der Salzsäure zurückzuführen sein.

Gehalte der Säure von 38 pCt. Anhydrid hätten 138 g Semichlorid entstehen müssen ¹⁾).

Nach Williamson liegt der Siedepunkt der Verbindung gegen 145°, nach Michaelis bei 158°.4 (corr.). Unser Präparat destillierte immer zwischen 150°.7 und 152°.7 (corr.), der grösste Theil zwischen 151°.7 und 152°.7, und ebenso verhielt sich das zur Vergleichung aus Schwefelsäureanhydrid und Salzsäure dargestellte.

Das vollständige Chlorid der Schwefelsäure, das Sulfurylchlorid, stellte bekanntlich C. Behrend auf Veranlassung von A. Keil ²⁾ in bequemer Weise aus dem Monochlorhydrin durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren während 12—14 Stunden auf 170—180° und Destillation des Röhreninhalts im Wasserbade dar. Nach Behrend soll sich der Zersetzungsprocess nach folgender Gleichung vollziehen:



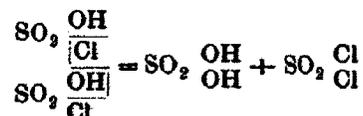
Wir fanden, dass selbst bei sehr langem Erhitzen des Monochlorhydrins in geschlossenen Röhren auf die angegebene Temperatur und auch, wenn man über dieselbe 10—20° hinausgeht, ein nicht unbedeutlicher Theil desselben unzersetzt bleibt, und dass in beiden Fällen bei dem Prozesse Chlor und Schwefligsäureanhydrid auftreten. Lässt man beim Erhitzen einen Theil der mit dem Chlorhydrin partiell gefüllten Röhre aus dem Bade herausragen, so beobachtet man nach kurzer Zeit, und wenn die Temperatur noch nicht auf 180° gestiegen ist, dass die Atmosphäre der Röhre sich grün färbt. Erhitzt man nicht sehr lange und lässt dann erkalten, so findet allerdings in Folge der Vereinigung von Cl₂ und SO₂ zu SO₂Cl₂ Entfärbung der Atmosphäre statt, aber es gelingt dennoch in der schwach gefärbt bleibenden Flüssigkeit deutlich Chlor und SO₂ nachzuweisen. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich kaum Druck, und die Menge des entstandenen Dichlorids ist eine sehr geringe. Wird längere Zeit erhitzt und dabei auf 180—200° gegangen, so treten Chlor und SO₂ in solcher Menge auf, dass sie sich beim Erkalten nur zum Theil wieder vereinigen; dann zeigt sich beim Oeffnen der Röhre starker Druck, und wenn man die dabei entweichenden Gase in Wasser treten lässt, so enthält dieses reichliche Mengen von Schwefelsäure und

¹⁾ Bei nicht unsorgfältigem Arbeiten lieferte das aus 140 g unserer rauchenden Schwefelsäure abdestillierte Anhydrid bei Einwirkung von Salzsäure nur 47 g Chlorhydrin, während bei directer Einwirkung der Salzsäure auf die Schwefelsäure 87 g der Verbindung hätten erhalten werden können.

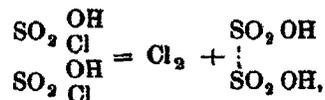
²⁾ Vergl. diese Berichte VIII, 1004.

Salzsäure. Die Ausbeute an Dichlorid ist in diesem Falle absolut grösser, aber relativ noch immer eine geringe ¹⁾).

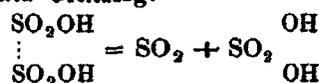
So lieferten uns z. B. 60 g Schwefelsäuremonochlorhydrin nach 18stündigem Erhitzen auf 180—190° ²⁾ 17 g Schwefelsäurechlorid (Siedep. 70°), 12 g Schwefelsäure und 25 g unverändertes Chlorhydrin, zusammen 54 g. Der Gewichtsverlust von 6 g war grösstentheils auf den Austritt von SO₂ und Chlor zurückzuführen. Hiernach scheint die Bildung des Schwefelsäurechlorids nicht, wie Behrend vermuthet, auf einem einfachen Austausch zwischen Cl und OH im Sinne der Gleichung:



zu beruhen. Vermuthlich bildet sich zunächst unter Abspaltung von Chlor Unterschwefelsäure:



welche sich dann nach Gleichung:



in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerlegt, wovon sich SO₂ nur partiell mit dem Cl₂ zu SO₂Cl₂ wieder vereinigt.

Da unseren Beobachtungen zufolge SO₂Cl₂ bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre bis auf 200° nicht in Cl₂ und SO₂ dissociirt wird, sogar bei einem Versuche, wo wir kurze Zeit die Temperatur auf 250° steigen liessen und 2 Stunden auf 230° erhielten, noch keine Dissociation zu bemerken war ³⁾, so kann man nicht annehmen, dass bei der in Frage stehenden Reaction Cl und SO₂ secundäre Zersetzungsprodukte sind, d. h. einer Dissociation des beim Erhitzen

¹⁾ Es ist nicht unmöglich, dass auch das Licht bei der Reaction eine Rolle spielt. Wir beobachteten nämlich, dass, wenn das Luftbad mit der Röhre während des Erhitzens in einem dunklen Raume stand, der in diesem erkaltete Rohrinhalt weit mehr SO₂ und Cl enthielt, als wenn während der Operation der aus dem Bade herausragende Theil der Röhre von dem zerstreuten Tageslichte getroffen werden konnte.

²⁾ In einem dunklen Raume.

³⁾ Während des Erhitzens erschien die Atmosphäre der Röhre (der aus dem Bade herausragende Theil war dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt) beständig farblos und nach dem Erkalten roch die ebenfalls völlig farblose Flüssigkeit kaum wahrnehmbar nach Chlor. Bei welcher Temperatur unter gewöhnlichem Druck Schwefelsäuredichlorid in Cl₂ und SO₂ dissociirt wird, scheint noch nicht festgestellt zu sein.

des Schwefelsäuremonochlorhydrins (neben Schwefelsäure) sich bilden. Den Dichlorids ihre Entstehung verdanken, muss dieselben vielmehr als unmittelbare Reaktionsprodukte auffassen.

Es lag ausserhalb unseres Planes, den Mechanismus der bei der Bildung des Schwefelsäurechlorids nach der Methode von Behrend stattfindenden Reaction durch weitere Versuche festzustellen; immerhin glaubten wir die gelegentlich von uns gemachten auf diese Frage bezüglichen Beobachtungen der Gesellschaft nicht vorenthalten zu sollen.

Für die eifrige Unterstützung, die uns der Hr. Stud. chem. R. Lüders bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen, sprechen wir demselben auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

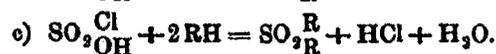
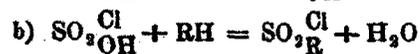
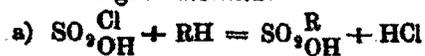
543. H. Beckurts u. R. Otto: Zur Kenntniss der Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. F. Tiemann.)

K. Knapp ¹⁾ erhielt aus Benzol bei Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin Sulfobenzid und Benzolsulfonchlorür neben geringen Mengen von Benzolsulfonsäure. Armstrong ²⁾ erweiterte die Kenntniss der Reactionen des Chlorhydrins dadurch, dass er sein Verhalten gegen Brombenzol, Nitrobenzol, Naphtalin u. a. m. studirte. Er beobachtete nur die Bildung von Sulfonsäuren, während Sulfone und Sulfonchloride entweder gar nicht, oder nur in so untergeordneten Mengen auftraten, dass Armstrong zu dem Schlusse kommt, „die so zu sagen normale Reaction des Chlorhydrins bestehe in der Bildung von Sulfonsäuren“. Eine später von Pike ³⁾ angekündigte Untersuchung, welche eruiren sollte, welche von den der Theorie nach möglichen Reactionen bei Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf organische Verbindungen unter Umständen stattfänden, scheint nicht vollendet worden zu sein. Marjan Orłowsky ⁴⁾ erhielt aus Aethylalkohol und Phenol vermittelst des Chlorhydrins resp. den wahren Aethyläther und Phenoläther der Schwefelsäure.

Die denkbaren Reactionen, die bei der Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Kohlenwasserstoffe vor sich gehen können, lassen sich in folgenden Gleichungen darstellen:



¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1869, 41.

²⁾ Ebend. VII, 1024.

³⁾ Diese Berichte IV, 356.

⁴⁾ Ebend. VIII, 332.