

65. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxysulfide.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie in unserer ersten Mittheilung schon ausgesprochen¹⁾, beabsichtigen wir durch diese Untersuchungen nachzuforschen, ob es sich experimentell nachweisen lässt, wie weit eine Sulfongruppe ihren Einfluss in einem organischen Molekül ausbreitet. Bei den Aethylderivaten fanden wir, dass durch die Anwesenheit der Sulfongruppe

¹⁾ Diese Berichte XV, 445.

die Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor in der C_2H_5 -Gruppe sehr schwer wird. Es entstehen bereits unbeständige Körper, wenn man durch Einwirkung von Trichlorjod zwei Atome Chlor in das Molekül einführt; versucht man noch mehr Chlor in das Molekül hineinzubringen, so entweicht die Sulfongruppe.

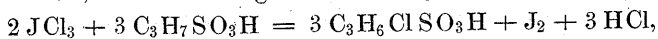
Wir haben unsere Versuche bei normalen Propylverbindungen angestellt, die den folgenden Formeln entsprechen:

- 1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$
- 2) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
- 3) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Es sei uns gestattet hier kurz zusammenzufassen, was wir in den *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*¹⁾ ausführlich beschrieben haben.

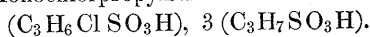
1. Reine Orthopropylsulfonsäure widersteht ganz und gar der Einwirkung des Chlors, ebenso wie die Aethylsulfonsäure: die SO_3H -Gruppe breitet also ihren Einfluss auf die ganze Kohlenstoffkette C_3H_7 aus.

2. Erwärmt man Orthopropylsulfonsäure mit Trichlorjod in zugeschmolzenen Röhren auf $150-160^\circ$ in solchen Verhältnissen, dass nur ein Wasserstoffatom der $C_3H_7SO_3H$ -Säure durch Chlor ersetzt werden kann, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:



so verläuft die Reaktion anders wie man es vermuthen konnte. Ausser HCl und Jod erhielten wir noch:

a) eine aus grossen schönen Krystallen bestehende molekulare Verbindung von Monochlorpropylsulfonsäure und Propylsulfonsäure:



Das Baryumsalz wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

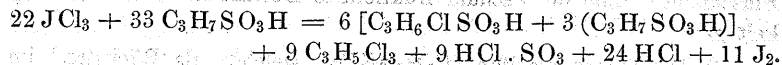
	Gefunden	Berechnet
C	17.77	17.98 pCt.
H	3.38	3.37 »
Ba	33.38	34.22 »
S	16.59	15.99 »
Cl	4.52	4.43 »
O	—	24.01 »
		100.00 pCt.

b) Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$, welches leicht durch feuchtes Silberoxyd in propionsaures Silber verwandelt wird; das würde dahin deuten, dass dieses Trichlorpropan nicht anders wäre als Aethylchloroform.

c) Chlorsulfonsäure.

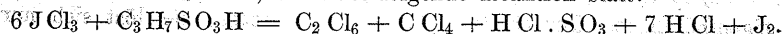
¹⁾ 3^{me} Série, t. IV, No. 8.

Berücksichtigt man nebenbei die quantitativen Zahlen, welche die Analyse giebt, so muss man die Reaktion durch folgende Gleichung erklären:



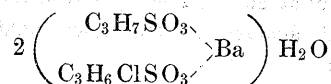
Dadurch wird die Existenz dieser Chlorpropylsulfonsäure als sicher festgestellt. Sobald dieser Körper sich gebildet hat, wird er durch Trichlorjod wahrscheinlich in ein Bichlorderivat umgewandelt: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$; und eine weitere Einwirkung des Chlors vertreibt alsdann sehr leicht die Sulfongruppe. Diesen Schluss ziehen wir aus der Abwesenheit von Bichlorderivaten. Mit einem Worte, es können sich zwei oder mehr Chloratome nicht mit einer Sulfongruppe in der Orthopropylsulfonsäure bei Gegenwart von JCl_3 zusammenhalten.

3. Erwärmt man während drei Tagen auf $150-160^\circ$ in zugeschmolzenen Röhren die Orthopropylsulfonsäure mit einer solchen Quantität JCl_3 , dass alle Wasserstoffatome der Säure durch Chlor ersetzt werden können, so findet folgende Reaktion statt:



Die Bildung von CCl_4 neben C_2Cl_6 rührt wahrscheinlich daher, dass sich erst C_3Cl_8 bildet, welches sich bei Gegenwart von Chlor in C_2Cl_6 und CCl_4 zersetzt, wie es F. Krafft¹⁾ im Jahre 1875 schon nachgewiesen hat.

4. Durch eine halb so lang dauernde Einwirkung der Wärme auf dieselben Quantitäten JCl_3 und $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ wie vorhin ist das Endresultat ein anderes. Man bekommt hauptsächlich eine gechlorte Säure, deren Baryumsalz der Analyse nach folgende Zahlen gab und deshalb der Formel:



entspricht.

	Gefunden	Berechnet
C	16.98	16.88 pCt.
H	2.82	3.27 »
S	15.08	15.00 »
Ba	32.30	32.03 »
Cl	8.06	8.32 »
O	—	24.50 »
		100.00 pCt.

Dieses Salz bildet leicht molekulare Verbindungen mit Chlor- und Jodbaryum.

¹⁾ Stadel's Jahresbericht, Bd. III, S. 101.

5. Durch Einleiten eines Chlorstromes in eine wässrige Orthopropylsulfidflösung entsteht eine unlösliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Eine im Vacuum fraktionirte Destillation dieser Flüssigkeit gab:

a) Diorthopropylsulfon $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_2$, welches als Rückstand im Kolben bleibt.

Aus Aether umkrystallisirt lieferte dieser Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

C	47.85	anstatt	48.00
H	9.33	»	9.33.

Sein Schmelzpunkt befindet sich bei $29-30^\circ$. Dieses Sulfon ist also isomer mit dem Beckmann'schen, das bei 36° schmilzt und als Isopropylsulfon bezeichnet ist.

b) Eine bei 40° im Vacuum siedende Flüssigkeit, die ausschliesslich aus C, H und Cl besteht. Die durch Analyse gefundenen Zahlen entsprachen der Formel $5 \text{ C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3 + 3 \text{ C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$.

c) Eine im Vacuum bei $77-78^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen Geruch der Säurechloride besass; sie löst sich nur theilweise in Baryumhydrat; der Rückstand besass keinen stechenden Geruch und ist mit dem Körper, der im Vacuum bei 40° siedet, identisch.

Die Lösung, die das Baryumsalz enthält, giebt nach Beseitigung des Chlorbaryums einen in kleinen Schuppen krystallisirenden Körper, ein Gemisch bestehend aus Baryumpropylsulfonat und ein wenig monochlorirtes Propylsulfonat. Nach der Analyse ergab sich folgende Formel:



Um dieses Resultat zu bestätigen, wurde die im Vacuum bei 77° siedende Flüssigkeit analysirt. Wie man sieht, stimmen folgende Zahlen gut überein:

	Gefunden	Berechnet für $33 (\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}) + 2 (\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_3\text{H})$ $+ 5 \text{ C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3 + 2 \text{ C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$
C	24.53	24.55 pCt.
H	4.52	4.48 »
S	18.14	18.16 »
Cl	34.50	34.59 »
O	—	18.22 »
		100.00 pCt.

Das über der analysirten Flüssigkeit stehende Wasser wurde ebenfalls destillirt; es entwichen dabei Salzsäure und eine grosse Quantität Propionsäure. Der nach der Destillation verbliebene Rückstand ist eine organische Säure, deren analysirtes Natriumsalz auf eine com-

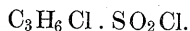
plicirte Molekularverbindung von einfach gechlortem und nicht gechlortem Sulfonat hindeutet.

Es geht hieraus hervor, dass Chlor bei Gegenwart von Wasser einen Theil des Orthopropylsulfoxyd zu Diorthopropylsulfon oxydirt, den grössten Theil dagegen in Chlororthopropylsulfonsäure verwandelt, welche einen Theil Chlor in der Kohlenstoffgruppe enthält. Die dem Oxysulfid entwichenen C_3H_7 -Gruppen gehen in Trichlor- und Tetrachlorpropan über.

Diese sämmtlichen von uns beobachteten Thatsachen liefern, glauben wir, den Beweis, dass die gechlorte Chlorsulfonsäure, wovon eben die Rede war, sich schon bildet, bevor die Oxydation der SO-Gruppe zu SO_2 stattfindet, denn weder $C_3H_7SO_3H$, $(C_3H_7)_2SO_2$ oder $C_3H_7SO_2Cl$ werden direkt vom Chlor beeinflusst.

Man muss also annehmen, dass das Chlor direkt auf das Oxysulfid einwirkt:

$C_3H_7 \cdot SO \cdot C_3H_7 + Cl_2 = C_3H_6Cl \cdot SO \cdot C_3H_7 + HCl$;
und erst nachher geht dieses Monochloroxysulfid in monochlorirte Chlorsulfonsäure über,



Aehnliches haben wir bei der Einwirkung von Chlor auf wässrige Aethyloxysulfidlösung nicht bemerken können; es entstand keine chlorirte Verbindung der Chloräthylsulfonsäure.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass im Aethyloxysulfid die schützende Kraft der SO-Gruppe sich auf das ganze Molekül ausdehnt und die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Chlor vollständig verhindert, diese Kraft ist dagegen bei dem Propyloxysulfid nicht so energisch.

Wir führen unsere Untersuchungen mit anderen Sulfonderivaten weiter aus.