

Kautschukplatten mit starkem „Kristallinterferenzen“, z. B. das oben genannte braune Patentgummi verloren beim Erhitzen zu gleicher Zeit ihre Steifheit und ihre „Kristallinterferenzen“ (bekanntlich wird solches Erhitzen bei Patentgummiplatten allgemein angewandt um ihnen die Steifheit zu nehmen).

Versuche über das Auftreten von Kristallinterferenzen in anderen natürlichen Kautschukarten als Hevea, ungedehnt und gedehnt, sind im vorgeschriftenen Stadum und werden bald hier mitgeteilt werden.

Die Versuche wurden ausgeführt teilweise im Staatsseruminstitut (Dir. Dr. Th. Madsen), teilweise im Fabrikatorium der Gummiwarenfabrik A/S Schiöning & Arvé — alles in Kopenhagen. Frl. D. de Waal sind wir für ihre Hilfe bei den Röntgenversuchen, den Herren Ing. A. H. Rasmussen und Ing. E. Jantzen für Hilfe bei der Bearbeitung von Kautschukmustern zu Dank verpflichtet. Der Firma Schiöning & Arvé danken wir für die Überlassung der Rohkautschuke.

[A. 62.]

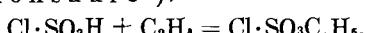
Zur Kenntnis der Chlorsulfonsäureester.

Von WILHELM TRAUBE.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 7.2. 1925.)

Ester der Chlorsulfinsäure können durch Einwirkung von Alkoholen auf Sulfurylchlorid, durch Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Alkylchloriden sowie durch Umsetzung von alkylsulfinsäuren Salzen mit Phosphor-pentachlorid dargestellt werden. Für die Gewinnung des Äthylesters verfügt man außerdem noch über eine spezielle Reaktion: der Ester entsteht durch die schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch vor sich gehende direkte Vereinigung von Äthylen mit Chlorsulfinsäure¹⁾:



Das Streben der Säure, sich mit Äthylen zu vereinigen, ist ein so großes, daß, wie an anderer Stelle²⁾ gezeigt wurde, die Chlorsulfinsäure den Kohlenwasserstoff sehr rasch quantitativ auch aus solchen Gasen herauszunehmen vermag, welche wie die Kokereigase nur wenige Prozente desselben enthalten. Es entsteht natürlich auch in diesem Falle der Chlorsulfinsäureäthylester, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, diesen Ester unter Umständen als Nebenprodukt bei der Leuchtgasdarstellung zu gewinnen. Eine erneute Untersuchung der Verbindung hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für chemische Umsetzungen schien infolgedessen ein gewisses Interesse zu bieten. Bei diesbezüglichen Versuchen hat sich zunächst ergeben, daß der Ester ein brauchbares Alkylierungsmittel ist, das in vielen Fällen das Diäthylsulfat und die Äthylhalogenide ersetzen kann. Auch die andern Ester der Chlorsulfinsäure können, wie im Zusammenhang hiermit festgestellt wurde, in zahlreichen Fällen als Alkylierungsmittel Verwendung finden. Es zeigte sich ferner, daß der Chlorsulfinsäureäthylester quantitativ in Äthylchlorid verwandelt werden kann. Daß man anderseits das Äthyl des Esters auch in Gestalt von Alkohol gewinnen kann, ist seit langem bekannt.

¹⁾ M. Müller, B. 6, 229 [1873].

²⁾ W. Traube, Brennstoffchemie 4, 150 [1923]. D. R. P. Nr. 342 898.

I. Über Alkylierungen mit Hilfe des Chlorsulfinsäureäthylesters und seiner Homologen.

Nach Versuchen von Paul Baumgarten, Lilli Baermann und Willi Lange.

Von Willcox³⁾ war vor längerer Zeit festgestellt worden, daß die Chlorsulfinsäureester bei Gegenwart indifferenter organischer Lösungsmittel ihr Alkyl auf Phenole und Aniline zu übertragen imstande sind. Zum Unterschiede von Willcox wandten wir jetzt wässrige Lösungen oder Suspensionen der zu alkylierenden Verbindungen an und fügten der Mischung zur Bindung der entstehenden Säuren noch ein Alkalii- oder Erdalkalihydroxyd oder -carbonat hinzu.

Wenn die Chlorsulfinsäureester auf Anilin in analoger Weise einwirken würden, wie andere Alkylierungsmittel, so müßten bei der Reaktion neben den alkylierten Anilinen die dem angewandten Ester entsprechenden Mengen Schwefelsäure und Salzsäure bzw. Sulfate und Chloride entstehen. Der Reaktionsverlauf ist aber keineswegs ein so einfacher. Es ergab sich, daß die Menge der entstehenden Schwefelsäure bzw. des Sulfates bei weitem nicht derjenigen des angewendeten Esters entspricht. Dies beruht darauf, daß neben der Alkylierung des Anilins eine Sulfurierung desselben und des allmählich entstehenden Monoalkylanilins einhergeht; und zwar erfolgt die Sulfurierung in der Amido Gruppe. Es entstehen also Sulfamidsäuren, bei Verwendung des chlorsulfinsauren Äthyls Phenyl- und Phenyläthylsulfamidsäure bzw. deren Salze. Als z. B. 10 g Anilin mit 23,3 g Chlorsulfinsäureäthylester in wässriger Lösung bei Gegenwart von 30 g Kaliumhydroxyd und bei einer Temperatur von 0° in der Flüssigkeit zur Umsetzung gebracht wurden, fielen nach Verschwinden des Esters auf Zusatz von Bariumchlorid aus der alkalischen Lösung nur 16,4 g Bariumsulfat aus. Wurde das Filtrat hierauf mit Salzsäure gekocht, so wurde eine neue Fällung von Bariumsulfat — im Gewicht von 19,5 g — erhalten, welche ihre Entstehung der Zersetzung der Sulfamidsäuren verdankte. Nur etwa 45,7% des Chlorsulfinsäureesters waren also bei der Alkylierung in Schwefelsäure übergegangen, 54,3% hatten sulfuriert gewirkt. Bei weiteren Versuchen ergab sich vielfach ein anderes Verhältnis von Schwefelsäure zu den Sulfamidsäuren; es wird insbesondere von der jeweils im Reaktionsgemisch herrschenden Temperatur beeinflußt. Dampft man die nach beendeter Umsetzung resultierenden Lösungen vorsichtig ein, so erhält man ein Gemisch der gut kristallisierenden Alkali- oder Erdalkalosalze der Phenyl- und der Phenyläthylsulfamidsäure. Je höher der Prozentsatz des Anilins und Monoäthylanilins ist, der sulfuriert wird, um so geringer muß natürlich die Menge der Aniline sein, die sich am Schluß des Versuchs in freiem Zustand in der alkalischen Flüssigkeit befinden. Dieser nicht sulfurierte, sondern lediglich alkylierte Anteil des Anilins besteht aus viel Diäthyl- neben wenig Monoäthylanilin und ist bei richtig gewählten Mengenverhältnissen der reagierenden Substanzen frei von Anilin.

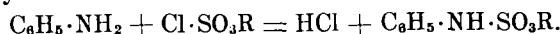
Die Einwirkung des Chlorsulfinsäuremethylesters auf Anilin verläuft wie diejenige des Äthylesters ebenfalls unter gleichzeitiger Alkylierung und Sulfurierung des Anilins. Es kann aber bei Anwendung dieses Esters dadurch, daß während des Ablaufs der Reaktion die Temperatur der Flüssigkeit nicht tiefer als auf etwa 15—20° herabgesetzt wird, erreicht werden,

³⁾ Am. chem. Journ. 32, 446 [1904].

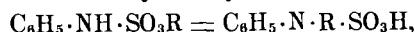
daß fast die gesamte Menge des Anilins in Sulfamidsäuren übergeführt wird.

Die Bildung der gegen Wasser ziemlich empfindlichen Arylsulfamidsäuren in wässriger Lösung aus Chlorsulfonsäureestern und Anilinen ist bemerkenswert. Bisher war die Entstehung von Sulfamidsäuren aus Chlorsulfonsäure oder deren Estern und Anilinen nur beobachtet worden, wenn die Verbindungen bei völligem Ausschluß von Wasser zur Reaktion gebracht wurden.

Über den Verlauf der offenbar ziemlich komplizierten Umsetzung der Chlorsulfonsäureester mit Anilin kann man sich folgende Vorstellung machen: die Einwirkung des Esters erfolgt sicherlich überwiegend in der Weise, daß unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Phenylsulfamidsäureester entsteht:



Sulfamidsäureester sind aber, wie aus Untersuchungen von W. Traube, H. Zander und H. Gaffron hervorgeht⁴⁾, äußerst labile Verbindungen infolge ihrer — auch bei andern Sulfosäureestern sich findenden — Tendenz, als Alkylierungsmittel zu wirken. Und zwar sind die Sulfamidsäureester sowohl zur intramolekularen Alkylierung befähigt als auch dazu, ihr Alkyl auf andere Verbindungen zu übertragen. Ein Phenylsulfamidsäureester wird sich also einmal zu einer Phenylalkylsulfamidsäure umlagern,



die in der alkalischen Lösung als Salz beständig ist, anderseits wird er aber auch Anilin zu Mono- und Di-alkylanilin zu alkylieren vermögen. Nach dieser Interpretation geht also die Bildung der Sulfamidsäureester derjenigen der Salze voraus. Auf der andern Seite ist es aber auch gewiß, daß ein Teil des Chlorsulfonsäureesters — derjenige, welcher nicht sulfuriert wirkt — auf Anilin, Monoalkylanilin und — wovon später noch ausführlicher die Rede sein wird — auch auf Phenylsulfamidsäure direkt alkylierend einwirkt unter gleichzeitiger Entstehung von Salzsäure und Schwefelsäure. Dies folgt besonders aus der später zu erwähnenden Tatsache, daß Chlorsulfonsäureester auf Ammoniak und aliphatische primäre Amine ausschließlich alkylierend und nicht sulfuriert einwirken und daß auch in vielen anderen Fällen die Chlorsulfonsäureester sich wie reine Alkylierungsmittel verhalten.

Die praktische Ausführung der Äthylierung des Anilins gestaltete sich folgendermaßen: Zu einem Gemisch von 50 g Anilin (1 Mol) und 500 ccm Wasser fügte man 80 g gelöschten Kalk und ließ zu der auf etwa 0° gehaltenen und dauernd durchgerührten Flüssigkeit 80 g (1,1 Mol) Chlorsulfonsäureäthylester tropfen. Nach 40—50 Minuten war letzterer verschwunden. Man leitete nunmehr Wasserdampf durch die Flüssigkeit und erhielt im Destillat ein Basengemisch, das bei der Nitrosierung etwa 6,2 g Äthylphenylnitrosamin und etwa 25,2 g Nitrosodiäthylanilin lieferte. Es hatte also aus etwa 5—6 g Monoäthyl- und etwa 21—22 g Diäthylanilin bestanden. Daß das Basengemisch frei von Anilin war, ersah man daraus, daß es, nachdem es in saurer Lösung mit Nitrit versetzt worden war, beim Erwärmen keinen Stickstoff entwickelte. Die nach dem Abtreiben der freien Basen zurückbleibende Flüssigkeit, die die sulfamidsauren Salze enthielt, wurde mit Salzsäure bis zur völligen Spaltung der Sulfamidsäuren gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzten Basen ausgeäthert. Bei der Nitrosierung dieses zweiten Basengemisches, dessen Gewicht 33,5 g betrug, wurden nur etwa 15,5 g Äthylphenylnitrosamin, entsprechend etwa 12—13 g Monoäthylanilin, und natürlich kein Nitrosodiäthylanilin er-

halten. Daraus berechnet sich, daß 20—22 g Anilin nicht alkyliert, sondern lediglich sulfuriert worden waren, während 9—10 g Anilin — entsprechend den 12—13 g Monoäthylanilin — gleichzeitig äthyliert und sulfuriert wurden, d. h. in Äthylphenylsulfamidsäure übergegangen waren. Von den für den Versuch verwendeten 50 g Anilin waren demnach im ganzen etwa 13—14 g in Monoäthylanilin und etwa 13—14 g in Diäthylanilin übergeführt worden, während der Rest, d. h. 20—22 g Anilin nicht alkyliert wurden. Das Alkyl des Chlorsulfonsäureesters war zu etwa 78 % für die Alkylierung ausgenutzt worden; in Sulfamidsäuren waren etwa 63 % des Esters übergegangen. In einem zweiten Versuche ließen wir unter gleichen Bedingungen 40 g Chlorsulfonsäureester auf 25 g Anilin bei Gegenwart überschüssigen Kalkes einwirken und erhielten etwa 2,8 g Monoäthylanilin und etwa 10 g Diäthylanilin als freie Basen und etwa 6 g Monoäthylanilin und etwa 11 g Anilin in Form von sulfamidsauren Salzen. Die Resultate blieben die gleichen, als bei den Versuchen das Calciumhydroxyd durch Calciumcarbonat als säurebindendes Agens ersetzt wurde. Bei der Umsetzung von 50 g Anilin mit 80 g Chlorsulfonsäureester in wässriger Lösung bei Gegenwart von 110 g Calciumcarbonat entstanden etwa 6 g Mono- und etwa 20 g Diäthylanilin als freie Basen und etwa 11,3 g Monoäthylanilin in Form von Äthylphenylsulfamidsäure. Etwa 22 g Anilin waren lediglich sulfuriert worden.

Ließ man 75 g Chlorsulfonsäuremethylester auf eine mit 60 g Kalk versetzte, ständig auf 0° abgekühlte wässrige Suspension von 50 g Anilin einwirken, so wurden etwa 4,5 g freies Monomethyl- und etwa 17,3 g freies Dimethylanilin erhalten. Gleichzeitig entstanden etwa 11,2 g Monomethylanilin in Gestalt von methylphenylsulfamidsaurem Calcium. Etwa 21 g Anilin wurden lediglich sulfuriert.

Wesentlich anders ergab sich das Verhältnis der verschiedenen Reaktionsprodukte zueinander in den folgenden Versuchen: als 9,3 g Anilin, suspendiert in 100 ccm 14 %iger Natronlauge, bei Einhaltung einer Temperatur von etwa +20° in der Reaktionsflüssigkeit, mit 14,4 g chlorsulfonsaurem Methyl zur Umsetzung gebracht wurden, konnten nach Beendigung der Reaktion nur etwa 0,5 g freie Anilinbasen aus der Flüssigkeit durch Wasserdampf abgetrieben werden. Die alkalische Flüssigkeit wurde nunmehr mit Bariumchlorid versetzt und das Filtrat von dem in verhältnismäßig geringer Menge ausfallenden Bariumsulfat unter erneutem Zusatz von Bariumchlorid mit Salzsäure gekocht. Aus dem Gewicht der hierbei neu entstehenden Bariumsulfatfällung — 21,78 g — berechnet sich, daß 93 % des Anilins — zum Teil unter gleichzeitigem Übergang in Monomethylanilin — sulfuriert worden waren.

In einem zweiten Versuche wurden bei einer Temperatur von wiederum 20° 7 g Anilin bei Gegenwart von 100 ccm 15 %iger Natronlauge mit 13,8 g Chlorsulfonsäuremethylester umgesetzt. Freie Anilinbasen waren dann im Reaktionsprodukt nur noch in sehr geringer Menge nachzuweisen. Die entstandenen Sulfamidsäuren lieferten bei der Spaltung 16,66 g Bariumsulfat, woraus sich berechnet, daß 95 % des Anilins teils in Phenyl-, teils in Phenylmethylsulfamidsäure übergegangen waren. Die Mengen der entstandenen Phenyl- bzw. Phenylmethylsulfamidsäure wurden in den letzten beiden Versuchen nicht einzeln bestimmt; sie ergeben sich annähernd aus einer weiter unten mitgeteilten Versuchsreihe, bei der etwas größere Anilinmengen verarbeitet wurden.

Wir haben nun, wie schon oben angedeutet wurde, weiterhin gefunden, daß aromatische Sulfamidsäuren, speziell Phenylsulfamidsäure, in wässrig-alkalischer Lösung sich zu Phenylalkylsulfamidsäuren alkylieren lassen, wobei außer Chlorsulfonsäureestern auch Halogenalkyle und besonders Alkylsulfate Verwendung finden können.

10 g Natriumphenylsulfamat wurden in 200 ccm 4 %iger Natronlauge gelöst, und zu der turbinierten Flüssigkeit allmählich 7,5 g Chlorsulfonsäureäthylester gefügt. Nach dessen Verschwinden wurde die Lösung vorsichtig zur Trockne eingedampft und dem Rückstand das äthylphenylsulfamidsäure Natrium durch heißen Alkohol entzogen. Die sich beim Erkalten

⁴⁾ Über Sulfamidsäureester und deren Umlagerung in betaïnartige Verbindungen B. 57, 1045 [1924].

ausscheidenden glänzenden Blättchen ergaben folgende Analysenwerte:

0,2230 g Subst.: 0,2747 g CO_2 und 0,1245 g H_2O .
 0,2317 g Subst.: 10,1 ccm N (15°, 752 mm).
 0,1702 g Subst.: 0,1452 g BaSO_4 .
 0,1897 g Subst.: 0,0476 g Na_2SO_4
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 3 \text{H}_2\text{O}$.
 Ber. C 34,70 H 5,81 N 5,10 S 11,61 Na 8,30.
 Gef. C 34,40 H 6,23 N 5,03 S 11,72 Na 8,12.

Sehr schnell setzt sich Dimethylsulfat mit phenylsulfamidsaurem Natrium in wässrig-alkalischer Lösung um. Die erhaltene Lösung wird zur Kristallisation eingedampft und die Kristalle werden nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert. Natrium-methylphenylsulfamat stellt ein farbloses in Wasser sehr leicht lösliches Pulver dar.

0,2341 g Subst.: 0,3111 g CO_2 und 0,0930 g H_2O .
 0,3286 g Subst.: 0,1022 g Na_2SO_4
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$.
 Ber. C 36,99 H 4,44 Na 10,12.
 Gef. C 36,25 H 4,45 Na 10,07.

Nachdem es sich so als möglich herausgestellt hatte, die Phenylsulfamidsäure in wässrig-alkalischer Lösung zu alkylieren, und nachdem anderseits gefunden worden war, daß unter bestimmten Bedingungen Anilin durch Chlorsulfonsäuremethylester fast vollständig in ein Gemisch von Phenylmethylsulfamidsäure und Phenylsulfamidsäure übergeführt werden kann, war die Grundlage für ein Verfahren gegeben, Anilin in einer einzigen Versuchsanordnung mit hoher Ausbeute in Phenylmethylsulfamidsäure und damit in Monomethylanilin überzuführen, das durch Spaltung der Sulfamidsäure erhalten wird.

Zur Prüfung des Verfahrens brachten wir 46,5 g Anilin, suspendiert in etwa 600 ccm 19 %iger Natronlauge zunächst mit 97,8 g Chlorsulfonsäuremethylester bei einer zwischen 18° und 23° schwankenden Temperatur zur Umsetzung, was etwa eine Stunde in Anspruch nahm. Aus dem Reaktionsprodukt wurden dann durch Wasserdampf nicht mehr als 1,2 g eines flüchtigen Produktes übergetrieben, das reines Dimethylanilin war. Man füllte nunmehr die zurückbleibende Flüssigkeit auf 1000 ccm auf und bestimmte in 25 ccm den Gehalt derselben an Sulfamidsäuren, wobei sich ergab, daß etwa 92 % des Anilins in diese Säuren übergeführt worden waren. Die eine Hälfte der übriggebliebenen Flüssigkeit (487 ccm) wurde nach dem Ansäuern zur Zersetzung der Sulfamidsäuren gekocht und mit Hilfe der Nitrosierungsmethode dann festgestellt, daß bei der Spaltung etwa 16,4 g Methylanilin und 8,8 g Anilin entstanden waren. Die den 8,8 g Anilin entsprechende Menge Phenylsulfamidsäure, nämlich 16,3 g, mußte auch in dem noch zur Verfügung stehenden Rest der Reaktionsflüssigkeit von ebenfalls 487 ccm vorhanden sein. Diese Flüssigkeit, die noch genügend freies Alkali enthielt, wurde nunmehr zur weiteren Alkylierung mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat, nämlich 13,5 g, behandelt. In der Lösung waren darauf, wie nach den hier mehrfach erwähnten Verfahren festgestellt werden konnte, etwa 21,7 g Monomethylanilin in Form von Phenylmethylsulfamidsäure enthalten. Diese Ausbeute entspricht 83,5 % der Theorie, wobei zu bemerken ist, daß die hier angewendete Bestimmung des Methylanilins als Nitrosoverbindung infolge der Flüchtigkeit der letzteren einen sicher zu niedrigen Wert ergibt. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß einige Prozente des Anilins als Dimethylanilin gewonnen worden waren.

Es wurden nunmehr 23,2 g Anilin (1 Mol), suspendiert in 300 ccm 12 %iger Natronlauge (3,5 Mol), mit 39,3 g chlorsulfonsaurem Methyl (1,2 Mol) bei 20° umgesetzt, wonach das Reaktionsprodukt 1,6 g Dimethylanilin enthielt, welche durch Abtreiben mit Wasserdampf entfernt wurden. Nachdem die zurückbleibende Flüssigkeit sodann nach Zusatz von 12 g Natriumhydroxyd mit 20,0 Dimethylsulfat (0,6 Mol) weiter behandelt worden war, wurde sie mit Säure erhitzt und die durch Spal-

tung der Sulfamidsäuren entstandenen 24,2 g Basen nitrosiert. Hierbei wurden 29,0 g Phenylmethylnitrosamin erhalten, entsprechend 23,0 g Monomethylanilin. Letzteres war also in einer Ausbeute von mindestens 86 % entstanden. Die Ausbeute erhöht sich auf mehr als 91 %, wenn die in Dimethylanilin übergegangene Menge des Anilins berücksichtigt wird. Unverändertes Anilin war im Reaktionsprodukt höchstens in Spuren nachzuweisen. Gleiche Resultate wurden auch bei andern analogen Versuchen erhalten.

Im Gegensatz hierzu gelang es nicht, Anilin in entsprechender Weise mit gleich hoher Ausbeute in Monoäthylanilin überzuführen, da bei der Einwirkung von chlorsulfonsaurem Äthyl auf Anilin auch bei Heraufsetzung der Reaktionstemperatur stets erhebliche Mengen freies Diäthylanilin und daneben auch Monoäthylanilin gebildet werden. Immerhin dürfte folgendes zu erreichen sein: Das bei der Äthylierung entstehende Gemenge von freiem Mono- und Diäthylanilin, das dem Reaktionsprodukt leicht entzogen werden kann, könnte durch weitere Äthylierung in reines Diäthylanilin übergeführt werden. Das nach der Entfernung der freien Anilinbasen in der alkalischen Lösung zurückbleibende Gemisch von Phenyl- und Phenyläthylsulfamidsäure dürfte sich anderseits durch Äthylierung in reine Phenyläthylsulfamidsäure überführen lassen, deren Spaltung reines Monoäthylanilin liefern würde. Anilin würde also in Mono- und Diäthylanilin in der Weise übergeführt werden, daß die Trennung der beiden Basen ohne Schwierigkeit gewissermaßen von selbst während des Prozesses erfolgt.

Läßt man Chlorsulfonsäureäthylester bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels auf eine wässrige Suspension eines Monoalkylanilins einwirken, so besteht auch hier die Reaktion nicht nur in einer Alkylierung, sondern es wird ein Teil des Amins wieder sulfuriert.

Auf aliphatische Amine wie auf Ammoniak wirken dagegen Chlorsulfonsäureester ausschließlich alkylierend. 550 ccm 1 %iges wässriges Ammoniak wurden auf 0° abgekühlt und zu der turbinierten Flüssigkeit 10 g chlorsulfonsaures Äthyl tropfenweise zugefügt. Nach etwa 20 Minuten war die Umsetzung beendet. Nach Zugabe einer hinreichenden Menge Natronlauge destillierte man nunmehr die Amine in Salzsäure ab, brachte die salzsaure Lösung zur Trockne und entzog dem Rückstand das Äthylaminchlorhydrat durch Alkohol. Es wurden etwa 3,3 g reines durch die Analyse identifiziertes Äthylaminchlorhydrat erhalten, d. h. etwa 60 % der Theorie. Bildung von Sulfamidsäuren erfolgte hier nicht. Die Umsetzung von Ammoniak mit chlorsulfonsaurem Methyl lieferte Methylamin in einer Ausbeute von 75 % der Theorie; Mono-propylamin entstand dagegen bei der Umsetzung von Ammoniak mit Chlorsulfonsäure propylester nur in einer Ausbeute von knapp 50 %. Sekundäre und tertiäre Amine entstanden bei dieser Alkylierung des Ammoniaks nur in Spuren.

Für die Alkylierung der Phenole mit Chlorsulfonsäureestern wurden als säurebindendes Mittel lediglich Alkalien verwendet. 20 g Phenol (1 Mol) wurden in 100 ccm 30 %iger Natronlauge (etwa 3 Mol) gelöst und zu der Lösung allmählich 30 g Chlorsulfonsäureäthylester (1 Mol) gefügt. Es wurde Phenetol in einer Ausbeute von etwa 75 % erhalten. In gleicher Ausbeute entstand Anisol bei der Umsetzung von Phenol mit chlorsulfonsaurem Methyl.

Als ein brauchbares Alkylierungsmittel haben sich die Chlorsulfonsäureester auch für die Alkylierung des hydroxylaminidisulfonsäuren sowie des

imidodisulfonsauren Kaliums sowie auch des technischen Dinatriumcyanamids bewährt. 20 g hydroxylaminidisulfonsaures Kalium $\text{HO}\cdot\text{N}\cdot(\text{SO}_3\text{K})_2$ wurden in 215 ccm 6%iger Kalilauge durch gelindes Erwärmen gelöst und zu der wieder abgekühlten Flüssigkeit unter Umschütteln 8 g Chlorsulfonsäuremethylester gefügt. Die Umsetzung erfolgte mit großer Schnelligkeit. Das entstandene methylhydroxylaminidisulfonsaure Salz, $\text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot(\text{SO}_3\text{K})_2$, wurde auf α -Methylhydroxylamin verarbeitet⁵⁾, das in einer Ausbeute von 85% der Theorie erhalten wurde.

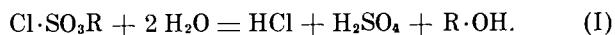
20 g imidodisulfonsaures Kalium, $\text{HN}\cdot(\text{SO}_3\text{K})_2$, wurde in etwa 300 ccm n-Kalilauge gelöst und die Lösung mit 11 g chlorsulfonsaurem Methyl umgesetzt. Bei der Spaltung des entstandenen methylimidodisulfonsauren Kaliums, $\text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot(\text{SO}_3\text{K})_2$, entstand Methylamin in einer — auf Ester berechnet — annähernd theoretischen Ausbeute⁶⁾.

19 g technisches, etwa 95%iges Dinatriumcyanamid wurden in 100 g 40%iger Natronlauge gelöst und zu der Lösung 64 g Chlorsulfonsäureäthylester gefügt. Nach dem Verschwinden des letzteren wurden zu der Flüssigkeit 20 g festes Natriumhydroxyd gegeben und durch dieselbe so lange Wasserdampf geleitet, als das Destillat alkalisch reagierte⁷⁾. Die abgetriebenen Amine, ein Gemisch von Ammoniak und Diäthylamin wurden in die Chlorhydrate übergeführt und dem Gemisch der letzteren das Diäthylaminchlorhydrat durch Chloroform entzogen. Die Ausbeute an Diäthylamin entsprach etwa 90% der Theorie.

II. Über die Überführung der Chlorsulfonsäureester in Halogenalkyle.

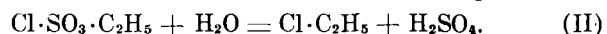
Nach Versuchen von R. Justh.

Die Chlorsulfonsäureester werden von kaltem Wasser nur langsam angegriffen, von heißem Wasser werden sie rasch zerlegt und zwar im großen und ganzen gemäß der folgenden Gleichung:



Wie aber vor längerer Zeit schon von Claesson⁸⁾ gezeigt wurde, entsteht z. B. bei der Spaltung des Äthylesters nie die von der obigen Gleichung geforderte Menge Äthylalkohol, sondern man erhält immer auch eine gewisse Menge Äthylchlorid. Bushong⁹⁾ hat dann später ermittelt, daß etwa 18% der Moleküle des Esters bei der Zersetzung durch warmes Wasser in Äthylchlorid übergehen.

Wir haben jetzt gefunden, daß die Menge des Äthylchlorids sich vermehrt, wenn zur Zersetzung des Esters nicht Wasser, sondern Salzsäure verwendet wird, und zwar steigt die Ausbeute an Äthylchlorid mit der Stärke der verwandten Säure¹⁰⁾. Durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure wird chlorsulfonsaures Äthyl so gut wie quantitativ in Äthylchlorid übergeführt:



Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Man brachte eine gewogene Menge Chlorsulfonsäureäthylester in einem Claisen-Destillierkolben, der einerseits — durch den einen Hals — mit einem Kipp'schen Kohlen-

säureentwicklungsapparat, anderseits durch das Ansatzrohr mit einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer in Verbindung stand. Auf den zweiten Hals des Kolbens war ein Tropfrichter aufgesetzt. Nachdem die Apparatur mit Kohlendioxyd gefüllt war, ließ man durch den Tropfrichter etwa die 20fache Menge Salzsäure zu dem Ester fließen und erwärme das Gemisch bis zum Verschwinden des letzteren. Das hierbei entstehende Äthylchlorid wurde im Azotometer aufgefangen und das Volumen abgelesen. Die Bestimmung ist natürlich nicht völlig genau, da das Halogenalkyl gegen Lauge nicht ganz stabil ist. Lag die Außentemperatur genügend über dem Siedepunkt des Äthylchlorids, so konnten aber immerhin brauchbare untere Grenzwerte erhalten werden. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Werte:

Gehalt der verwendeten Salzsäure	Chlorsulfonsaures Äthyl in Gramm	Entwickeltes Äthylchlorid in Kubikzentimetern	Entwickeltes Äthylchlorid in Prozenten der theoretischen Ausbeute
6,0% HCl	0,4550	42,6	61,7
12,0% HCl	0,2170	22,0	66,8
24,0% HCl	0,4568	58,0	83,7
rauchende Salzs.	0,5580	77,0	91,0

Wurde die Zersetzung des chlorsulfonsauren Äthyls mit Bromwasserstoffsäure an Stelle der Salzsäure bewirkt, so entstand nur eine geringe Menge Äthylchlorid, dagegen reichlich Bromäthyl. Die Menge des letzteren ergab sich bei Versuchen, die nach Möglichkeit quantitativ durchgeführt wurden, bis zu 50% der Theorie, wobei zu bemerken ist, daß bei den nur im kleinen Maßstab durchgeführten Versuchen infolge der großen Flüchtigkeit des Äthylbromids die Bestimmung der Ausbeuten an demselben durch Wägung sicher erheblich zu niedrige Werte ergeben mußte. Aus diesen Versuchen ergibt sich noch folgendes: Wenn bei der Zersetzung des Chlorsulfonsäureesters durch Bromwasserstoffsäure die Menge des entstehenden Äthylchlorids verhältnismäßig gering ist und an seine Stelle Bromäthyl tritt, so kann diese Tatsache einen Anhaltspunkt für eine richtige Beurteilung auch der Reaktion zwischen dem Chlorsulfonsäureester und Salzsäure bilden. Aus der obigen, lediglich die Anfangs- und Endprodukte der Umsetzung berücksichtigenden Gleichung II könnte gefolgert werden, daß es das Chlor des Esters ist, welches sich mit dessen Alkyl zum Äthylchlorid vereinigt. Aus der Entstehung von Äthylbromid bei der Umsetzung des Esters mit Bromwasserstoffsäure folgt aber — wenn man nicht etwa einen zunächst erfolgenden, von vornherein sehr unwahrscheinlichen Austausch der Halogene zwischen den reagierenden Verbindungen annehmen will — daß es das Halogen der zugefügten Säure ist, welches das Äthyl des Esters aufnimmt. Man muß also für die Umsetzung des Esters mit Salzsäure annehmen, daß die Gleichung II die Vorgänge nicht richtig veranschaulicht; daß vielmehr bei der Entstehung des Äthylchlorids die zugefügte Salzsäure direkt beteiligt ist. Wenn die Bildung einer gewissen Menge Äthylchlorid auch bei der Zersetzung des Chlorsulfonsäureesters mit Wasser allein erfolgt, so liegt dies daran, daß die Zersetzung zunächst der Hauptsache nach gemäß der obigen Gleichung I vor sich geht, wobei Chlорwasserstoff entsteht. Dieser letztere beteiligt sich dann aber als solcher an der weiteren Zersetzung des Esters und führt einen gewissen Anteil desselben in Äthylchlorid über.

[A. 27.]

⁵⁾ Vgl. hierzu W. Traube, H. Ohlendorf und H. Zander, B. 53, 1477 [1920].

⁶⁾ Vgl. W. Traube und M. Wolff, B. 53, 1493 [1920].

⁷⁾ Vgl. W. Traube und A. Engelhardt, B. 44, 3149 [1911].

⁸⁾ J. pr. Ch. [2], 19, 245 [1879].

⁹⁾ Am. Chem. Journ. 30, 212 [1903].

¹⁰⁾ D. R. P. Nr. 362 241.