

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in bicarbonat-alkalischer Lösung wird die Säure tiefgreifend zersetzt; hierbei wurden etwa 7 g-Atome Sauerstoff pro Mol. der Säure verbraucht, bevor eine beständige rote Farbe der Lösung auftrat; die Versuche zur Isolierung der gebildeten Produkte blieben jedoch ohne nennenswerte Erfolge.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule, Sept. 1921.

334. Wilhelm Steinkopf und Kurt Buchheim: Über die Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf Toluol.

[Aus d. Organ-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

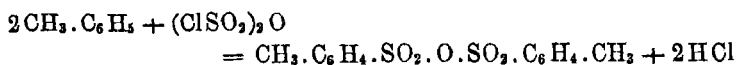
(Eingegangen am 24. September 1921.)

Über die Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe ist unseres Wissens außer einer wieder zurückgezogenen Patentanmeldung von Majert¹⁾, nach der bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphoroxychlorid *o*-Toluol-sulfochlorid entstehen soll — eine Angabe, die experimentell in der Literatur nicht belegt ist —, nichts bekannt. Da wir, allerdings beim Arbeiten ohne Phosphoroxychlorid, zu ganz anderen Resultaten gekommen sind, teilen wir unsere Versuche mit.

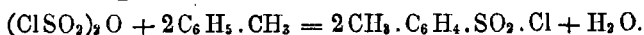
Wir haben Pyrosulfurylchlorid allein und bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Toluol einwirken lassen. Im ersten Fall muß man erwärmen, da Pyrosulfurylchlorid im Gegensatz zu Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Toluol reagiert. Bei etwa 60° macht sich aber die beginnende Umsetzung durch eine lebhaftere Gasentwicklung bemerkbar; die Gase enthalten neben viel Chlorwasserstoff erhebliche Mengen schwefliger Säure. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnten folgende Körper isoliert werden: *p*-Toluol-sulfonsäure, *p*-Toluol-sulfochlorid, Dichlor-toluol und ein Monochlor-ditolylsulfon.

Die Reaktion zwischen Pyrosulfurylchlorid und Toluol verläuft also reichlich kompliziert und in verschiedenen Richtungen, wobei das Pyrosulfurylchlorid eine sulfonierende und eine chlorierende Wirkung entfaltet, letzteres, indem es in bekannter Weise in Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Chlor zerfällt. Die *p*-Toluol-sulfonsäure und ihr Chlorid sind entweder über das *p*-Toluolsulfonsäure-anhydrid entstanden, das vielleicht gemäß folgender Gleichung:

¹⁾ D. R. P. angem. M. 5410/Kl. 12 vom 7. Oktober 1887.



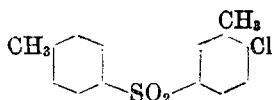
das Primärprodukt der Reaktion gewesen ist. Die Bildung des Toluolsulfochlorids würde sich dann durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Anhydrid, die der Säure durch Einwirkung von Wasser bei der Aufarbeitung erklären lassen. Oder die Reaktion verläuft, ähnlich derjenigen zwischen Chlorsulfonsäure und Toluol, nach folgender Gleichung:



Das gebildete Wasser würde einen Teil des Pyrosulfurylchlorids zu Schwefelsäure verseifen und diese mit Toluol die Sulfonsäure bilden.

Das Dichlor-toluol, bezw. die verschiedenen isomeren Dichlor-toluole, die wahrscheinlich vorliegen, entstammen der oben angegebenen Spaltung des Pyrosulfurylchlorids. Auffallend ist, daß trotz des Arbeitens bei erhöhter Temperatur in der Seitenkette chlorierte Toluol-Derivate nicht festgestellt werden konnten.

Das Monochlor-ditolylsulfon dürfte aus *o*-Chlor-toluol (dessen Nachweis uns bei der Aufarbeitung entgangen ist, das aber, wie aus dem Versuch mit Aluminiumchlorid zu ersehen ist, sicher entsteht) und *p*-Toluol-sulfochlorid entstanden sein; wenigstens konnten wir den gleichen Körper aus diesen beiden Komponenten mit Hilfe von Aluminiumchlorid synthetisieren. Seine Konstitution geht aus der Synthese nicht einwandfrei hervor; es könnte danach ein 2-Chlor-3-, 2-Chlor-4-, 2-Chlor-5- oder 2-Chlor-6 4'-ditolylsulfon vorliegen. Da aber Chlor und Methyl neu eintretende Substituenten in *o*- und *p*-Stellung zu dirigieren pflegen, da ferner von Sulfonsäure-Resten meist die *p*-Stellung bevorzugt wird und erfahrungsgemäß¹⁾ Chlor in *o*-Stellung zu Methyl stärker als dieses zu dirigieren vermag, fassen wir den Körper gemäß der Formel



als 4-Chlor-3,4'-ditolylsulfon auf.

Nebenbei bildete sich etwas *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester; derselbe ist offenbar aus dem Chlorid durch Alkohol bei der Aufarbeitung entstanden.

Wir haben dann weiter die Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf Toluol in der Kälte bei Gegenwart von Aluminiumchlorid studiert. Wasserfreies Aluminiumchlorid reagiert, wie wir fanden, mit

¹⁾ Henrich, Theorien der organ. Chemie, (1921), S. 187.

selbst aus Phosphorpentachlorid und Chlorsulfonsäure dargestelltem, sorgfältig durch Fraktionieren gereinigtem Pyrosulfurylchlorid nicht (ein von Kahlbaum bezogenes Präparat gab anfangs damit Chlorwasserstoff-Entwicklung, war also nicht rein). Dagegen tritt bei Zugabe von Toluol schon bei einer unterhalb 0° liegenden Temperatur lebhaft Reaktion unter Gasentwicklung ein. Bei der Aufarbeitung konnten als Reaktionsprodukte isoliert werden: *p*-Toluol-sulfonsäure, *o*- und *p* Chlor-toluol, *p*-Ditolylsulfon sowie in sehr geringer Menge ein Körper vom Schmp. 215—217°, dessen Identität nicht festgestellt werden konnte. Das *p*-Ditolylsulfon ist offenbar aus primär gebildetem *p*-Toluol-sulfochlorid und Toluol unter der Wirkung des Aluminiumchlorids entstanden. Auffallend ist, daß trotz der vorhandenen Mengen von Monochlor-toluol das Chlor-ditolylsulfon, das beim Arbeiten ohne Aluminiumchlorid sich gebildet hatte, nicht nachzuweisen war. Auch Dichlor toluol konnte nicht gefunden werden.

Derivate der *ortho*-Toluol-sulfonsäure entstanden in beiden Fällen nie; danach dürfte die eingangs erwähnte Angabe Majerts, wonach Pyrosulfurylchlorid mit Toluol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid in guter Ausbeute *o*-Toluol-sulfochlorid liefern soll, kaum wahrscheinlich sein.

Versuche.

I. Pyrosulfurylchlorid und Toluol ohne Katalysator.

70 g Pyrosulfurylchlorid und 30 g Toluol wurden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 60° Badtemperatur setzte allmählich unter Gelbfärbung des Kolbeninhaltes eine gleichmäßige Gasentwicklung ein. Das Gas erwies sich nach Geruch und Reaktionen als ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Nach etwa 1 Stde. hatte die Gasentwicklung fast ganz aufgehört. Vom bräunlichen Reaktionsprodukt wurden im Wasser-Vakuum bei 50° nicht in Reaktion getretenes Toluol und Pyrosulfurylchlorid (wahrscheinlich auch Chlor-toluol) abdestilliert und der Rückstand in 200 ccm Wassergegossen. Unter Zersetzung schieden sich dabei gelbliche Öltröpfchen ab, die zu Boden sanken. Nach dem Trennen wurde die wäßrige Lösung mit verd. Natronlauge neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der hinterbleibende Rückstand, der unter dem Mikroskop neben kleinen Würfeln (Kochsalz) flache, perlmuttartige Blättchen erkennen ließ, wurde im Soxhlet mit äbsol. Alkohol erschöpfend extrahiert, wobei die Blättchen, wenn auch schwer, in Lösung gingen. So wurden 6 g eines chlorfreien Natriumsalzes gewonnen.

0.1171 g Sbst.: 0.1707 g CO_2 , 0.0297 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. C 40.0%, H 2.84.

Gef. » 39.76, » 3.33.

Die Analysenwerte deuten auf das Natriumsalz einer Toluol-sulfonsäure hin. 1.5 g des Salzes wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid 25 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Eis zersetzt. Dabei entstand ein Öl, das bald völlig krystallinisch erstarrte und die typischen Eigenschaften eines Sulfonsäurechlorids zeigte. Schmelzpunkt nach dem Abpressen auf Ton 61° ; Misch-Schmelzpunkt mit *p*-Toluol-sulfochlorid 65° . Nach dem Krystallisieren aus Äther steigt der Schmelzpunkt auf 68° . Demnach lag das Natriumsalz der *p*-Toluol-sulfonsäure vor.

Das bei der Zersetzung des ursprünglichen Reaktionsproduktes mit Wasser erhaltene Öl erstarrte beim Abkühlen mit Eis zum Teil. In warmem Alkohol war es leicht löslich; beim Abkühlen krystallisierten feinste Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 136° lag. Der Körper zeigte die Zusammensetzung eines Chlor-ditolylsulfons.

0.1420 g Sbst.: 0.3123 g CO_2 , 0.0405 g H_2O . — 0.1062 g Sbst.: 0.0530 g AgCl , 0.0883 g BaSO_4 . — 0.1500 g Sbst.: 0.0730 g AgCl , 0.1254 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{ClS}$. Ber. C 60.60, H 4.64, Cl 12.50, S 11.43.

Gef. » 59.98, » 3.19, » 12.34, 12.03, » 11.48, 11.41.

Denselben Körper erhält man, wenn man zu einer Lösung von 13 g *o*-Chlor-toluol und 19 g *p*-Toluol-sulfochlorid in 70 g Petroläther (Sdp. $50-70^\circ$) langsam gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid einträgt. Bei Zimmertemperatur tritt kaum merkbare Reaktion ein. Bei 50° (Bad) beginnt eine Chlorwasserstoff-Entwicklung, die bei 55° lebhaft wird. Nach 2 Stdn. hatte sich unter dem fast farblosen Petroläther ein dunkelrotes Öl abgesetzt, das mit Wasser einen bräunlichen Niederschlag lieferte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. $135.5-136^\circ$. Misch-Schmelzpunkt mit obigem Sulfon ebenso.

0.1399 g Sbst.: 0.0728 g AgCl . — 0.1771 g Sbst.: 0.1484 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{ClS}$. Ber. Cl 12.50, S 11.43.

Gef. » 12.87, » 11.51.

Das 4-Chlor-3'-ditolylsulfon ist in Alkohol, Benzol und Toluol in der Kälte schwer, in der Wärme erheblich löslich.

Die bei der Gewinnung des Chlor-ditolylsulfons aus dem Reaktionsgemisch von Pyrosulfurylchlorid und Toluol abfallende alkoholische Mutterlauge schied bei dem Versetzen mit Wasser ein schwach gelbliches Öl aus, das getrocknet und im Vakuum fraktioniert wurde. Dabei wurden 2 Fraktionen erhalten, eine vom Sdp. $77.5-78^\circ$ und eine vom Sdp. $165-166^\circ$ bei 16 mm Druck.

Die tiefer siedende sott unter Atmosphärendruck bei 196—197°. Der Körper besaß kein durch Kochen mit Silbernitrat abspaltbares Chlor und keine Augenreizwirkung; seitenketten-chlorierte Produkte lagen also nicht vor. Der Analyse nach war er Dichlor-toluol bzw. wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener isomerer Dichlor-toluole. Auf die genauere Untersuchung der Stellung der Chloratome wurde verzichtet.

0.1177 g Sbst.: 0.2264 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.2129 g Sbst.: 0.3735 g AgCl.

C₇H₆Cl₂. Ber. C 52.18, H 3.73, Cl 44.10.

Gef. » 52.36, » 4.02, » 44.37.

Der höher siedende Körper konnte durch Fraktionieren im Vakuum in einen geringeren, vom Sdp. 148—150°, der sich als *p*-Toluol-sulfochlorid erwies, und einen größeren Teil vom Sdp. 164—165° zerlegt werden, der durch den bei 32° liegenden Schmp. und die Analyse als *p*-Toluol-sulfonsäure-äthylester erkannt wurde.

0.1743 g Sbst.: 0.2104 g BaSO₄.

C₉H₁₂O₃S. Ber. S 16.00. Gef. S 16.58.

II. Pyrosulfurylchlorid, Toluol und Aluminiumchlorid.

125 g Pyrosulfurylchlorid wurden mit 62 g feinst gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und dazu unter starkem Kühlen und kräftigem Turbinieren innerhalb 5 Stdn. 92 g Toluol tropfenweise gegeben. Die Reaktion wurde bei —5 bis 0° durchgeführt. Nach dem völligen Eintragen wurde noch 2 Stdn. unter Kühlung turbiniert, dann 12 Stdn. stehen gelassen. Dabei erstarrte die Masse zu einem Brei, der von Eis nur langsam unter starker Erwärmung zersetzt wurde. Dabei trat Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Auf dem Wasser schieden sich 83 g eines dunkelbraunen Öles ab, das abgetrennt, mit Wasser und 1-proz. Natronlauge gewaschen und in Äther aufgenommen wurde. Die Lösung wurde getrocknet und der Äther verjagt. Ein Teil des Rückstandes wurde im Vakuum fraktioniert. Neben einem chlorfreien Vorlauf (Toluol) wurden inkonstant bis 80° (16—17 mm) siedende, mehr oder weniger chlorhaltige Fraktionen erhalten. Im Kolben blieb eine dunkelbraune, zähe Masse, die bei längerem Stehen krystalline Ausscheidungen zeigte. Mit Äther konnten die harzigen Bestandteile herausgelöst werden. Der Rückstand war uneinheitlich: neben dünnen, langen Nadeln flache, durchscheinende Blättchen. Durch Krystallisieren aus Alkohol-Wasser (2:1) konnten die Nadeln herausgeholt werden; sie waren schwefelfrei, chlorhaltig und schmolzen bei 215—217° unter gleichzeitigem Sublimieren. Zur näheren Untersuchung war die Menge zu gering. Aus der Mutterlauge davon fielen mit

Wasser weiße Blättchen aus. Roh-Schmp. 154—155°, nach dem Krystallisieren 156°; Misch-Schmp. mit *p*-Ditolylsulfon 158°. Der etwas zu niedrige Schmelzpunkt erklärt sich durch einen minimalen Chlorgehalt; offenbar war das Sulfon durch Spuren des Körpers vom Schmp. 215—217° verunreinigt.

Der andere Teil des Rohöls wurde unter Atmosphärendruck destilliert. Auch hier wurden nur inkonstant siedende Fraktionen erhalten. Im Rückstand ließ sich wieder *p*-Ditolylsulfon nachweisen.

Die bei der Destillation im Vakuum und unter Atmosphärendruck gewonnenen Fraktionen wurden vereinigt und zuerst mit Hilfe eines Hahnschen Aufsatzes mit einem bei 118° siedenden Gemisch von Toluol und Naphthalin als Siedeflüssigkeit, dann mit Brombenzol als Siedeflüssigkeit und zuletzt unter Verwendung eines Le-Bel-Henninger-Aufsatzes sorgfältig fraktioniert. Dabei konnte neben einem Vorlauf von Toluol (18.5 g) eine völlig konstant bei 155.8—156.3° siedende Fraktion (19 g) erhalten werden. Sie erwies sich durch die Analyse als Chlor-toluol.

0.1104 g Sbst.: 0.1239 g AgCl.

C_7H_7Cl . Ber. Cl 28.00. Gef. Cl 27.75.

Bei der Oxydation des Chlor-toluols mit Permanganat wurde ein Säuregemisch erhalten, das durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser in einen bei 235° und einen bei 133° schmelzenden Teil zerlegt werden konnte. Ersterer schmolz im Gemisch mit *p*-Chlorbenzoesäure (deren Schmp. 236—236.5°) bei 235.5°, letztere im Gemisch mit *o*-Chlorbenzoesäure (deren Schmp. 139.5—140°) bei 135°. Demnach bestand das Chlor-toluol aus einem Gemisch von *ortho*- und *para*-Derivat.

Die wäßrige Lösung, erhalten bei der Zersetzung des ursprünglichen Reaktionsproduktes, wurde zur Ausfällung des Aluminiumhydroxyds zuerst mit starker, dann zur genauen Neutralisation mit verdünnter Natronlauge versetzt, filtriert und auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft. Die resultierende Krystallmasse wurde wie früher mit Alkohol extrahiert. Das so gewonnene Natriumsalz ließ sich mit Phosphorpentachlorid in ein Sulfochlorid überführen, das völlig erstarrte und sich durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als *p*-Toluol-sulfochlorid erwies.