

405. Karl Fuchs und Ernst Katscher:
Über das symmetrische Dichlor-dimethylsulfat, Chlormethyl-schwefelsäurechlorid und ähnliche Derivate des Formaldehyds.

[Aus d. I. Chem. Universitätslaborat. Wien.]

(Eingegangen am 15. September 1927.)

Die rationelle und vielseitige Verwendbarkeit des Dimethylsulfates zum Aufbau und zur Aufklärung organischer Verbindungen gab die Anregung, einen Stoff von ähnlicher Struktur herzustellen, welcher noch weitere reaktionsfähige Gruppen enthält. Hierfür schien das bisher unbekannte symmetrische Dichlor-dimethylsulfat besonders geeignet.

Versuche, diese Verbindung zu gewinnen, haben als erste Houben und Arnold¹⁾ unternommen. Den Verfassern war es gelungen, aus Monochlor-dimethyläther und Schwefeltrioxyd bei der Vakuum-Destillation Monochlor-dimethylsulfat darzustellen. Bei den Versuchen, aus Dichlor-dimethyläther auf dem gleichen Wege zum Dichlor-dimethylsulfat zu gelangen, erhielten sie ein Destillationsprodukt, welches keine eindeutigen Analysenresultate ergab. Im Verlauf dieser Ausführungen werden wir auf Grund unserer Ergebnisse zu dieser Arbeit Stellung nehmen.

Die seinerzeitigen Versuche der Verfasser, aus Formaldehyd (bzw. polymerem Formaldehyd) und Sulfurylchlorid Dichlor-dimethylsulfat zu erhalten, zeigten ein in dieser Richtung negatives Resultat²⁾. In der vorliegenden Arbeit wird der Reaktionsverlauf der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf polymeren Formaldehyd untersucht. Es war zu erwarten, daß diese Reaktion analog der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Methylalkohol verlaufen würde, wobei die freierwerdende Valenz der aufgespaltenen Carbonyl-Doppelbindung chloriert wird. Im Gegensatz zur Darstellung des Dimethylsulfats, welches nur bei der Vakuum-Destillation des Reaktionsproduktes gewonnen werden kann, erhielten wir bei der gleichen Aufarbeitung eine zwischen 40° und 60° bei 11–14 mm Hg siedende Flüssigkeit, die sich als ein Gemenge von Chlormethyl-schwefelsäurechlorid und Chlor-sulfonsäure erwies. Neben diesem Destillat ließ sich bei Anwendung von 1 1/4 Molen Chlor-sulfonsäure auf 1 Mol. Formaldehyd einerseits eine geringe Menge eines höhersiedenden Öles erhalten, andererseits erstarrte der Kolbenrückstand nach einiger Zeit zu einem Krystallkuchen, der sich nach vorsichtigem Entfernen der zurückgebliebenen rauchenden Schwefelsäure als analysenreines Methylensulfat³⁾ erwies.

Bei Anwendung von 2 1/2 Molen Chlor-sulfonsäure auf 1 Mol. Formaldehyd wurde auch die dem Methylensulfat entsprechende Menge Formaldehyd in das Chlormethyl-schwefelsäurechlorid verwandelt.

Läßt man bei der Einwirkung von 1 1/4 Molen Chlor-sulfonsäure auf 1 Mol. Formaldehyd unter Selbstwärmung die Temperatur nicht über 70–80° steigen, so erhält man nach dem Ausgießen auf Eis ein spezifisch schweres Öl. Aus dem getrockneten Produkt destilliert unter Salzsäure-Entwicklung und Abscheidung von polymerem Formaldehyd im Kühlrohr bei Atmosphärendruck bis 120° eine geringe Menge Flüssigkeit, die als Dichlor-dimethyläther erkannt wurde. Der Destillationsrückstand

¹⁾ Houben und Arnold, B. 40, 4306, 4309 [1907].

²⁾ Fuchs und Katscher, B. 57, 1256 [1924].

³⁾ Delépine, Compt. rend. Acad. Sciences 129, 831.

lieferte bei der Vakuum-Destillation unter weiterer geringerer Abscheidung von polymerem Formaldehyd in der Hauptmenge Dichlor-dimethylsulfat. Die Abscheidung von polymerem Formaldehyd geht immer unter gleichzeitiger Salzsäure-Entwicklung vor sich und dürfte auf den bei der Reaktion vermutlich entstandenen hypothetischen Chlor-methylalkohol⁴⁾ zurückzuführen sein, zumal das zur Destillation gebrachte Öl vollständig klar war und der polymere Formaldehyd im Dichlor-dimethyläther wie auch im Dichlor-dimethylsulfat in der Kälte schwer löslich ist.

Um das Ausgießen des Reaktionsproduktes auf Eis zur Zerstörung der überschüssigen Chlor-sulfonsäure und Schwefelsäure zu vermeiden, wurde versucht, durch Zugabe von Kochsalz bzw. wasser-freiem Kaliumsulfat die entstehenden Öle zur Abscheidung zu bringen. Es zeigte sich hierbei, daß sich diese Abscheidung ohne wesentliche Veränderung der Ausbeute an Reaktionsprodukten mit Kochsalz durchführen läßt, wenn für gute Kühlung gesorgt wird. Wird die Reaktion zwischen Chlor-sulfonsäure und Formaldehyd in der Kälte durchgeführt, hierauf die entsprechende Menge Kochsalz zugefügt, wobei durch Selbsterwärmung die Temperatur auf 70—80° steigt, so läßt sich ebenfalls ein fast völlig säure-freies Öl durch einfaches Abgießen vom Krystallbrei trennen. Bei der Destillation dieses Produktes wurde eine wesentlich höhere Ausbeute an Dichlor-dimethyläther erzielt. Bei Anwendung von Kaliumsulfat als Abscheidungsmittel lieferte die Destillation neben Dichlor-dimethyläther und Dichlor-dimethylsulfat in der Hauptmenge Chlormethyl-schwefelsäurechlorid.

Da, wie oben erwähnt, bei der Vakuum-Destillation des aus Chlor-sulfonsäure und Formaldehyd entstandenen Produktes nur Chlormethyl-schwefelsäurechlorid und eventuell Methylensulfat als wasser-unlösliche Produkte entstehen, war zu vermuten, daß das Dichlor-dimethylsulfat bei der Vakuum-Destillation mit Chlor-sulfonsäure sich in diese beiden Körper umwandelt. Tatsächlich gelang es aus reinem Dichlor-dimethylsulfat und Chlor-sulfonsäure je nach dem Mengenverhältnis der beiden Stoffe entweder Chlormethyl-schwefelsäurechlorid und Methylensulfat oder nur Chlormethyl-schwefelsäurechlorid zu erhalten. Wie vorauszusehen war, konnte auch Methylensulfat mit Hilfe von Chlor-sulfonsäure bei der Vakuum-Destillation in das Chlormethyl-schwefelsäurechlorid übergeführt werden.

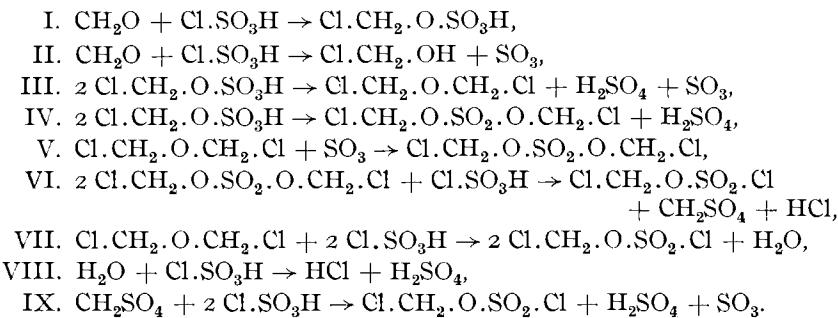
Dichlor-dimethyläther tritt bei einer Temperatur von 60—70° mit Chlor-sulfonsäure in Reaktion und liefert bei der Destillation im Vakuum ausschließlich Chlormethyl-schwefelsäurechlorid. Wird jedoch das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, so scheidet sich ein spezifisch schweres Öl ab, welches als Gemenge von Chlormethyl-schwefelsäurechlorid und Dichlor-dimethylsulfat erkannt wurde. Die beiden Stoffe lassen sich durch Destillation im Vakuum leicht voneinander trennen. Es zeigt sich auch hier wie bei allen übrigen Versuchen, daß alle funktionellen Derivate des Formaldehyds, die bei den oben angeführten Reaktionen entstehen, mit Chlor-sulfonsäure bei der Destillation im Vakuum in das Chlormethyl-schwefelsäurechlorid umgewandelt werden können.

Löst man kleine Mengen von Methylensulfat in Chlormethyl-schwefelsäurechlorid oder in unreinem Dichlor-dimethylsulfat auf und versucht dann,

⁴⁾ Litterscheid, A. 316, 157 [1901], 330, 108 [1903].

die Körper durch Vakuum-Destillation voneinander zu trennen, so zeigt sich, daß selbst bei vorsichtigster Destillation bei einer Außentemperatur von nicht mehr als 70° Verkohlung des Kolbeninhalts eintritt, wodurch die Ausbeute an Destillationsprodukten verringert wird. Versuche, die zur Aufklärung dieser Erscheinung angestellt wurden, zeigten, daß eine große Zahl organischer Verbindungen, wie zum Beispiel Äther, Acetor, Äthylacetat, Chlormethyl-schwefelsäurechlorid, Benzol usw. in Spuren eine katalytische Zersetzung des Methylensulfats in Schwefelsäure und kohlige Substanzen bei Temperaturen von $80-100^{\circ}$ bewirken. Dichlor-dimethylsulfat scheint mit Methylensulfat in anderer Richtung zu reagieren, eine Verkohlung wurde bis zu einer Außentemperatur von 160° nicht bemerkt. Beim Trocknen einer größeren Menge Methylensulfat, die vorher mit absolutem Äther gewaschen worden war, konnte ebenfalls eine fast explosionsartige Verkohlung unter Bildung von Schwefelsäure beobachtet werden (max. Temp. 80° im Vakuum). Das vollkommen gereinigte Produkt schmilzt hingegen bei 155° unter geringer Zersetzung, ohne daß kohlige Massen auftreten. Auch konz. Schwefelsäure bewirkt keine Verkohlung.

Die oben erwähnten Umwandlungen der einzelnen Produkte ineinander lassen sich durch folgenden Reaktions-Mechanismus erklären:



Bei allen diesen Versuchen dürfte sich primär nach I. aus Formaldehyd und Chlor-sulfinsäure Chlormethyl-schwefelsäure bilden, deren Isolierung uns bisher nicht gelang, da voraussichtlich dieser Körper, sowie seine Salze in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, hingegen beim Arbeiten in wäßriger Lösung ein Zerfall in Salzsäure, Schwefelsäure oder in deren Salze und in Formaldehyd eintreten dürfte. Die Chlormethyl-schwefelsäure geht dann einerseits nach III. in Dichlor-dimethyläther, andererseits nach IV. in Dichlor-dimethylsulfat über. Wird die Reaktion zwischen Formaldehyd bzw. seinen Polymeren und Chlor-sulfinsäure unter Eiskühlung durchgeführt, so löst sich nach einiger Zeit der polymere Formaldehyd in diesem Reagens auf. Beim vorsichtigen Zersetzen konnten jedoch fast keine wasser-unlöslichen Verbindungen isoliert werden, wodurch die Annahme des Reaktionsverlaufs nach I. und II. gestützt wird.

Die weiteren Umsetzungen erscheinen auch unter Zugrundelegung von Chlor-methylalkohol nach II. als primär entstandenes Produkt verständlich, indem dieser unter Wasser-Austritt Dichlor-dimethyläther liefert. Als wasser-abspaltendes Mittel kann die angewendete Chlor-sulfinsäure, wie auch das bei der Reaktion auftretende Schwefeltrioxyd fungieren. Es scheint sich ein Gleichgewicht zwischen der Chlormethyl-schwefelsäure und

dem Chlor-methylalkohol einerseits und den übrigen Reaktionsprodukten andererseits einzustellen. Daraus erklärt sich, daß die maximale Ausbeute an wasser-unlöslichen Produkten, bezogen auf die angewendete Menge Formaldehyd, nur 70% beträgt. Weiter wurden bei der Destillation aller Produkte, die nach der Zersetzung der überschüssigen Chlor-sulfonsäure durch Eis erhalten wurden, Spaltungsprodukte des Chlor-methylalkohols, und zwar Polyoxymethylen und Salzsäure, beobachtet. Das nach obigen Formeln zu erwartende Schwefeltrioxyd konnte ebenfalls festgestellt werden.

Zu der von Houben und Arnold (l. c.) versuchten Darstellung des Dichlor-dimethylsulfats aus Schwefeltrioxyd und Dichlor-dimethyläther sei bemerkt, daß wir die von den beiden Forschern eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht genau reproduzieren konnten, da aus der vorliegenden Arbeit nicht das genaue Mengenverhältnis der Ausgangsmaterialien ersichtlich ist. Wir leiteten unter denselben Bedingungen in 1 Mol. Dichlor-dimethyläther 1 Mol. Schwefeltrioxyd ein, wobei sich die von den beiden Autoren beschriebene Apparatur sehr gut bewährte.

Bei Zersetzung des Reaktionsproduktes in der Kälte durch Ausgießen auf Eis konnten wir nur das Ausgangsmaterial in ca. 60-proz. Ausbeute zurückgewinnen. Der Rest war wasser-löslich. Das wasser-unlösliche Öl erwies sich restlos als unverbrauchter Dichlor-dimethyläther.

Wird hingegen das Reaktionsprodukt ohne vorherige Zersetzung mit Eis einer Vakuum-Destillation unterworfen, so erhält man neben einer geringen Menge Dichlor-dimethyläther: I. eine Fraktion von 40—95° bei 28 mm Hg, welche in der Hauptsache aus Chlormethyl-schwefelsäurechlorid, Dichlor-dimethylsulfat und einem Körper besteht, der beim Ausgießen auf Eis unter heftiger Zersetzung Salzsäure und Schwefelsäure bildet. Es scheint, daß letzteres Produkt ausschließlich Chlor-sulfonsäure ist, wofür der Siedepunkt obiger Fraktion, die stürmische Zersetzung mit Wasser, sowie die lebhafte Reaktion mit den verschiedensten organischen Substanzen sprechen. Es sei noch erwähnt, daß die bei dieser Temperatur flüchtigen Formaldehyd-Derivate, die während der Reaktion entstehen könnten, keine so leichte Zersetzung mit Wasser aufweisen.

II. wurde eine Fraktion von 95—110° erhalten. Diese wurde ohne vorhergehende Zersetzung mit Eis neuerlich einer Vakuum-Destillation unterworfen, da ein Vorversuch ergab, daß das mit Wasser gewaschene und nachher getrocknete Produkt sich bei der versuchten Destillation im Vakuum unter reichlicher Salzsäure-Entwicklung zersetzte. Auch bei der Destillation des nicht mit Wasser behandelten Öles scheint dieses unter Veränderung zu destillieren. Man erhält daraus 2 Fraktionen, die eine von 71—80°, welche unter anderem Chlor-sulfonsäure enthält, und eine von 103—120° bei 12 mm Hg siedend, welche in der Vorlage allmählich reichliche Mengen von Krystallen ausscheidet. Auch bei der Darstellung des Chlormethyl-schwefelsäurechlorids mit Hilfe von Chlor-sulfonsäure konnten geringe Mengen einer Fraktion von demselben Siedepunkt und ähnlichem Verhalten beobachtet werden. Es scheint, daß die höher siedenden Verbindungen Reaktionsprodukte des Dichlor-dimethylsulfats mit Methylensulfat darstellen. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch, diese beiden Stoffe miteinander in Reaktion zu bringen, ergab ebenfalls bei der Destillation eine Fraktion von ähnlichen Eigenschaften.

III. hinterblieb als Kolbenrückstand eine halbfeste, zum Teil verkohlte Masse, in der sich nach dem vorsichtigen Auswaschen der Säure und Umlösen aus Aceton Methylensulfat einwandfrei nachweisen ließ.

Im Gegensatz zum Dimethylsulfat ist das Dichlor-dimethylsulfat völlig ungiftig, stark antibactericid, schmeckt süß und ist fast geruchlos.

Wie zu erwarten, zeigen das Dichlor-dimethylsulfat, sowie das Chlormethyl-schwefelsäurechlorid und auch das schon bekannte Methylensulfat große Reaktionsfähigkeit mit den verschiedensten organischen, sowie anorganischen Verbindungen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Chlormethyl-schwefelsäurechlorids neben Methylensulfat.

100 g (1 Mol.) Paraformaldehyd werden bei Temperaturen bis zu 70° (höhere Temperaturen sind ungünstig) in kleinen Anteilen in 300 ccm (1 $\frac{1}{4}$ Mol.) Chlor-sulfinsäure eingetragen und das vollkommen flüssige Reaktionsprodukt in einer Glasschliff-Apparatur im Vakuum destilliert.

I. Zu Beginn der Destillation gehen unterhalb 30° bei 13 mm Hg ca. 12 g niedrig siedender Anteile über, die in einer mit Kohlensäure und Aceton gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Unter Atmosphärendruck konnte die gesamte Menge bei 40–60° destilliert werden. Das so erhaltene wasserklare, schwere Öl ist schwefel-frei und wurde bisher nicht näher untersucht.

II. Zwischen 50° und 60° bei 13 mm Hg destillieren ca. 180 g einer farblosen Flüssigkeit. Die Außentemperatur des verwendeten Ölbades soll bei dieser Operation nicht über 100° steigen. Diese Fraktion wird zur Zerstörung der zum Teil mitdestillierten Chlor-sulfinsäure vorsichtig auf Eis gegossen, im Scheidetrichter zuerst mit Wasser, hierauf mit einer NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Man erhält so ca. 135 g reines Chlormethyl-schwefelsäurechlorid, Cl·CH₂·O·SO₂·Cl, vom Sdp.₁₄ 49–50°. Das Säurechlorid ist ein schweres farbloses Öl vom spez. Gewicht 1.63 bei Zimmer-Temperatur. In Wasser ist es so schwer löslich, daß es sich in der Kälte selbst bei längerem Stehen unter wäßriger Lauge nur langsam zersetzt. Es ist in allen Verhältnissen mit Petroläther, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff mischbar, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei der Auswahl des entsprechenden Lösungsmittels ist die große Reaktionsfähigkeit des Säurechlorids zu berücksichtigen. Es hat einen außerordentlich stechenden Geruch und reizt besonders stark die Schleimhäute. Bei 750 mm siedet es unter teilweiser Zersetzung bei 153–155°. Die Substanz wurde nach 2-maliger fraktionsreicher Destillation im Vakuum zur Analyse gebracht und ergab folgende Werte:

6.274 mg Sbst.: 1.747 mg CO₂, 0.661 mg H₂O. — 3.276 mg Sbst.: 0.892 mg CO₂, 0.372 mg H₂O. — 0.2173 g Sbst. (nach Carius): 0.3078 g BaSO₄. — 0.2073 g Sbst.: 0.2955 g BaSO₄. — 0.3025 g Sbst.: 0.5216 g AgCl. — 0.2923 g Sbst.: 0.5049 g AgCl.

CH₂O₃SCl₂. Ber. C 7.27, H 1.21, Cl 42.98, S 19.44.
Gef. „ 7.59, 7.42, „ 1.18, 1.27, „ 42.66, 42.73, „ 19.45, 19.58.

III. Als Kolbenrückstand verbleibt ein viscoses braunes Öl, welches nach ca. 24 Stdn. zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystallmasse wird auf einer Glasnutsche von anhaftendem schwefelsaurem Öl möglichst befreit, wobei besonders darauf zu achten ist, daß sich die Masse durch das Durchsaugen von feuchter Luft nicht erwärmt, und hierauf vorsichtig in Eiswasser eingetragen. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser verbleibt ein hell-gelb gefärbtes Produkt, welches durch weiteres Auswaschen mit Alkohol analysenreines, farbloses Methylensulfat liefert. Die im Vakuum getrocknete Substanz schmilzt bei 153°.

6.179 mg Sbst.: 2.501 mg CO₂, 0.965 mg H₂O. — 0.1956 g Sbst. (nach Carius): 0.4115 g BaSO₄.

CH₂O₄S. Ber. C 10.90, H 1.83, S 29.13. Gef. C 11.03, H 1.75, S 28.90.

100 g (1 Mol.) Paraformaldehyd werden in 600 ccm ($2\frac{1}{2}$ Mol.) Chlor-sulfonsäure eingetragen und das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert. Man erhält I. ca. 400 g einer Fraktion von 40—60° bei 14 mm Hg, welche nach dem Ausgießen auf Eis, Trocknen und neuerlichen Destillieren im Vakuum ca. 270 g reines Chlormethyl-schwefelsäurechlorid liefert. Als Kolbenrückstand verblieben ca. 250 ccm einer schwefeltrioxyd-haltigen Schwefelsäure, in der noch CH_2O in gebundenem Zustande gelöst war. Auch während der Destillation sind Schwefeltrioxyd-Dämpfe zu beobachten. Im Rückstande konnte kein Methylensulfat zur Krystallisation gebracht werden.

Darstellung des *symm.* Dichlor-dimethylsulfats.

100 g Formaldehyd (1 Mol.) werden in 300 ccm ($1\frac{1}{4}$ Mol.) Chlor-sulfonsäure eingetragen; dabei ist zu berücksichtigen, daß die Temperatur auf ca. 70—80° gehalten wird. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird langsam auf Eis ausgegossen und das abgeschiedene schwere Öl (ca. 140 g) nach dem Waschen mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung und nach dem darauffolgenden Trocknen mit wasser-freiem Na_2SO_4 einer Destillation unterworfen. Hierbei gehen bis 108° unter gleichzeitiger ständiger Salzsäure-Entwicklung ca. 25 g einer farblosen Flüssigkeit über. Zugleich scheiden sich sowohl im Kühler wie im Destillat ca. 5 g polymerer Formaldehyd in Form eines weißen, amorphen Pulvers ab. Das Destillat erweist sich in der Hauptmenge als *symm.* Dichlor-dimethyläther vom Sdp. 101.5—102°.

0.2392 g Sbst. (nach Carius): 0.5976 g AgCl .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}_2$. Ber. Cl 61.75. Gef. Cl 61.81.

Die weitere Destillation des Rohproduktes wird im Vakuum durchgeführt; man erhält so nach einem geringen Vorlauf von ca. 8 g Chlormethyl-schwefelsäurechlorid als Hauptmenge eine Fraktion, welche bei einem Druck von 14 mm Hg bei 96—97° übergeht. Dieses Öl erweist sich als reines Dichlor-dimethylsulfat. Es ist eine farb- und geruchlose, schwere Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1.60 g bei Zimmer-Temperatur und schmeckt intensiv süß. Die Ausbeute beträgt ca. 100 g. Das Dichlor-dimethylsulfat ist in Petroläther in der Kälte schwer löslich, leicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. Wenn beim Auflösen in den oben angeführten Lösungsmitteln Trübungen auftreten oder Reaktionen zu bemerken sind, so röhren diese von im $(\text{ClCH}_2)_2\text{SO}_4$ gelösten Verunreinigungen her.

3.935 mg Sbst.: 1.807 mg CO_2 , 0.820 mg H_2O . — 6.978 mg Sbst.: 3.160 mg CO_2 , 1.459 mg H_2O . — 0.2528 g Sbst. (nach Carius): 0.3700 g AgCl . — 0.3065 g Sbst.: 0.3724 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$. Ber. C 12.30, H 2.07, Cl 36.37, S 16.42.
Gef. „ 12.35, 12.52, „ 2.33, 2.33, „ 36.21, „ 16.69.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0197 g Sbst., in 0.1089 g Campher gelöst, hatten einen Schmp. von 137°. — Ber. Mol.-Gew. 195.02. Gef. Mol.-Gew. 178.0.

Verseifung mit KOH: 0.3752 g Sbst. verbrauchten 0.4890 g KOH.

Verseifungszahlen: Ber. für 5 Mol. KOH 1438 mg KOH, ber. für 4 Mol. KOH 1151 mg KOH. Gef. 1303 mg KOH.

1 Mol. Dichlor-dimethylsulfat liefert bei der Verseifung mit Kalilauge 2 Mol. KCl, 1 Mol. K_2SO_4 und 2 Mol. Formaldehyd, der nur unvollständig mit Kalilauge von der angewendeten Konzentration nach Canizzaro Methylalkohol und Ameisensäure liefert. Die oben angeführten Werte ergeben, daß 4.53 Mol. KOH verbraucht wurden.

Darstellung von Dichlor-dimethylsulfat und Dichlor-dimethyläther durch Abscheidung mit Kochsalz.

50 g Paraformaldehyd werden unter den oben angeführten Bedingungen mit 150 ccm Chlor-sulfonsäure in Reaktion gebracht. Hierauf wird in das erkaltete Reaktionsgemisch unter guter Kühlung fein pulverisiertes NaCl so lange eingetragen, bis Trennung in 2 Schichten erfolgt, deren obere das Reaktionsprodukt darstellt. Bei dieser Arbeitsmethode werden die überschüssige Chlor-sulfonsäure, wie auch die entstandene Schwefelsäure unter HCl-Entwicklung als Cl₁.SO₃Na und NaHSO₄ gebunden. Ausbeute an Rohprodukt ca. 80 g. Dieses wird nach dem Waschen mit Wasser und Bicarbonat-Lösung wie oben aufgearbeitet. Man erhält so, neben ca. 15 g (Cl.CH₂)₂O, ca. 50 g (Cl.CH₂)₂SO₄.

Trägt man jedoch bei niedriger Temperatur Paraformaldehyd in die Chlor-sulfonsäure ein, fügt Kochsalz in der entsprechenden Menge hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch auf 70–80°, wobei man Verluste an (Cl.CH₂)₂O durch Aufsetzen eines Rückflußkühlers vermeidet, so erhält man bei Verwendung von 50 g Paraformaldehyd und 150 ccm Cl₁.SO₃H eine Rohausbeute an abgeschiedenem Öl von ca. 90 g, welches nach dem Waschen und Trocknen ca. 50 g Dichlor-dimethyläther neben 20 g Dichlor-dimethylsulfat liefert.

Darstellung von Chlormethyl-schwefelsäurechlorid neben Dichlor-dimethyläther und Dichlor-dimethylsulfat.

In 200 ccm Chlor-sulfonsäure werden bei einer Temperatur von ca. 70° Paraformaldehyd und hierauf bei der gleichen Temperatur feinst gepulvertes, wasser-freies K₂SO₄ eingetragen, bis sich das Reaktionsgemisch in 2 Schichten trennt. Nach dem Abgießen der oberen Schicht erwärmt man unter ständigem Rühren das breiartige Salzgemisch noch 10–15 Min. auf 80–100°, wobei sich neuerlich Öl abscheidet, das leicht durch einfaches Abtropfenlassen über Glaswolle vom Rückstand zu trennen ist. Nach dem Waschen mit Wasser und Bicarbonat-Lösung wird das getrocknete Öl wie üblich fraktioniert. Man erhält so, neben einer geringen Menge (Cl.CH₂)₂O (ca. 15 g), Cl.CH₂.O.SO₂.Cl (50 g) und (Cl.CH₂)₂SO₄ (30 g).

Umwandlung des Dichlor-dimethylsulfats in Chlormethyl-schwefelsäurechlorid und Methylensulfat.

10 g (Cl.CH₂)₂SO₄ werden mit 4½ ccm Cl₁.SO₃H gemischt und die gelbe Lösung ca. 30 Min. auf 70–80° erwärmt. Bei der folgenden Vakuum-Destillation gehen zwischen 51–58° bei 14 mm Hg ca. 8 g farbloses Öl über, aus welchem auf die übliche Weise 5 g reines Chlormethyl-schwefelsäurechlorid isoliert werden können. Im Destillationsrückstand scheidet sich eine reichliche Menge Methylensulfat ab, welches durch Umlösen aus Aceton gereinigt, nach der Krystallform und durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Schmp. des Methylensulfates: 155°. Schmp. dieses Produktes: 153°. Misch-Schmelzpunkt: 153–154°.

0.2226 g Sbst.: 0.3161 g BaSO₄. — CH₂O₃Cl₂S. Ber. S 19.44. Gef. S 19.50.

Das so erhaltene Cl.CH₂.SO₂Cl siedet bei 14 mm Hg zwischen 49° und 50°.

Umwandlung des Dichlor-dimethylsulfats in Chlormethyl-schwefelsäurechlorid.

10 g (Cl.CH₂)₂SO₄ werden in 30 ccm Cl₁.SO₃H eingetragen und das Reaktionsgemisch ca. 1 Stde. auf 70–80° erwärmt. Bei der folgenden Vakuum-

Destillation gehen zwischen 50—65° bei 14 mm Hg ca. 30 g farbloses Öl über, aus welchem auf die übliche Weise 10,5 g reines Chlormethyl-schwefelsäurechlorid vom Sdp.₁₄ 49—50° isoliert werden können. Im Destillationsrückstand, der in der Hauptsache aus rauchender Schwefelsäure bestand, konnte Methylensulfat nicht nachgewiesen werden.

Umwandlung von Methylensulfat in Chlormethyl-schwefelsäurechlorid.

11 g CH_2SO_4 werden in 25 ccm $\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$ eingetragen. Hierauf wird das Reaktionsgemisch bei einem Druck von 12 mm Hg und einer Temperatur von 50—65° destilliert. Das Destillat wird durch Ausgießen auf Eis von der mitgegangenen überschüssigen $\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$ befreit. Das zurückbleibende schwere Öl (ca. 9 g) wird gewaschen und getrocknet; es geht bei neuerlicher Destillation im Vakuum bei einem Druck von 12 mm Hg und einer Temperatur von 47—48° als reines $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{Cl}$ über.

0.2968 g Sbst. (nach Carius): 0.4262 g BaSO_4 .
 $\text{CH}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$. Ber. S 19.44. Gef. S 19.72.

Überführung von Dichlor-dimethyläther in Chlormethyl-schwefelsäurechlorid.

60 ccm $\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$ werden mit 16 g $(\text{Cl}.\text{CH}_2)_2\text{O}$ gemischt. Da in der Kälte keine Reaktion zu bemerken ist, erwärmt man das Reaktionsgemisch auf ca. 70°. Bei dieser Temperatur tritt reichliche HCl -Entwicklung ein. Die dunkelbraun gefärbte Lösung lässt man erkalten und destilliert das Reaktionsgemisch im Vakuum. Man erhält so zwischen 50° und 60° bei 14 mm Hg ein wasserhelles Destillat, welches bei der üblichen Aufarbeitung, neben wenig $\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$, ca. 15 g $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{Cl}$ liefert. Der Siedepunkt des reinen, so gewonnenen Säurechlorids liegt bei 50—51° unter 14 mm Hg.

0.2073 g Sbst. (nach Carius): 0.2955 g BaSO_4 .
 $\text{CH}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$. Ber. S 19.44. Gef. S 19.58.

Dichlor-dimethylsulfat und Chlormethyl-schwefelsäurechlorid aus Dichlor-dimethyläther.

10 g Dichlor-dimethyläther werden mit 40 ccm $\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$ gemischt, die Lösung $1\frac{1}{2}$ Stde. auf 70° erwärmt und hierauf das erkaltete Reaktionsgemisch auf Eis ausgegossen. Das abgeschiedene schwere Öl wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet und liefert bei der Vakuum-Destillation, neben einem geringen Vorlauf des angewendeten Ausgangsmaterials, ca. 3 g $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{Cl}$ vom Sdp. 50—51° und ca. 6 g $(\text{Cl}.\text{CH}_2)_2\text{SO}_4$ vom Sdp. 96—97° bei 14 mm Hg.

Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf *symm.* Dichlor-dimethyläther.

In 60 g $(\text{Cl}.\text{CH}_2)_2\text{O}$, dargestellt durch Einwirkung von $\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$ auf Paraformaldehyd, werden 50 g SO_3 unter Verwendung der von Houben und Arnold⁵⁾ beschriebenen Apparatur eingeleitet, wobei das Reaktionsgemisch durch eine Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird. Nach 2-stdg. Stehen wird das braungefärbte, flüssige Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, das abgeschiedene Öl gewaschen und getrocknet. Die fraktionierte Destillation ergab ausschließlich ca. 36 g $(\text{Cl}.\text{CH}_2)_2\text{O}$ vom Sdp. 100—103° bei 750 mm Hg.

⁵⁾ Houben und Arnold, B. 40, 4308 [1907].

60 g $(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}$ werden wie oben mit 50 g SO_3 zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird nach den Angaben von Houben und Arnold im Vakuum destilliert, wobei durch Erwärmung die Reaktion zwischen den beiden Komponenten eintritt.

Es wurden erhalten: I. Bis 30° bei 28 mm Hg 6—8 g unveränderter Dichlormethyläther; II. Eine Fraktion von 40 — 95° bei 28 mm Hg (25 g); III. Eine Fraktion von 91 — 110° bei 28 mm Hg (45 g); IV. Destillationsrückstand (25 g).

Die zweite Fraktion wird auf Eis ausgegossen, wobei sich unter heftigem Zischen 15 g wasser-unlösliches Öl abscheidet. In der wäßrigen Lösung konnten reichliche Mengen Schwefelsäure und Salzsäure nachgewiesen werden. Das Öl gab nach dem Waschen und Trocknen über Na_2SO_4 bei der Vakuum-Destillation: 8 g $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Cl}$ vom Sdp.₁₃ 49 — 50° und 5 g $(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2)_2\text{SO}_4$ vom Sdp.₁₃ 96 — 97° .

0.2219 g I. Frakt.: 0.3175 g BaSO_4 (nach Carius).

$\text{CH}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$. Ber. S 19.44. Gef. S 19.65.

0.2450 g II. Frakt.: 0.2967 g BaSO_4 (nach Carius).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$. Ber. S 16.42. Gef. S 16.63.

Die dritte Fraktion lieferte beim Aufgießen auf Eis ebenfalls in ca. 60-proz. Ausbeute ein schweres, wasser-unlösliches Öl, welches sich bei der neuerlichen Destillation im Vakuum unter starker HCl-Entwicklung schon bei einer Außentemperatur bis 100° völlig zersetzte. Ein zweiter Teil dieser Fraktion gab bei der Vakuum-Destillation ohne vorherige Behandlung mit Wasser geringe Mengen einer Fraktion von 71 — 77° bei 15 mm Hg, welche sich mit Wasser zum Teil sehr lebhaft unter Bildung von HCl und H_2SO_4 zersetzte ($\text{Cl} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}$) und geringe Mengen eines Öles abschied. Dieses dürfte in der Hauptmenge Chlormethyl-schwefelsäurechlorid sein. Eine Analyse konnte wegen der geringen Menge nicht durchgeführt werden.

Bei der weiteren Destillation im Vakuum erhält man in der Hauptmenge eine Fraktion von 102 — 120° , die nach einiger Zeit in der Vorlage einen farblosen Krystallbrei abscheidet. Auch diese Produkte scheinen bei der Zersetzung des ursprünglichen Destillationsgutes zu entstehen. Hierfür sprechen das neuerliche Auftreten gasförmiger Zersetzungsprodukte, ferner mußte die Außentemperatur bis 210° gesteigert werden, um diese Fraktion von 102 — 120° überzutreiben. Eine Verkohlung des Kolbeninhaltes trat jedoch nicht ein. Die Aufklärung der hierbei gebildeten, Schwefelsäure und Halogen enthaltenden, ebenfalls sehr reaktionsfähigen Produkte ist noch nicht beendet.

IV. Im halbfesten, teilweise verkohlten Destillationsrückstand konnte nach dem Absaugen und Zersetzen der Säure mit Eiswasser, Waschen mit Alkohol und Umlösen aus Aceton Methylensulfat nachgewiesen werden.

Weitere Versüche haben wir im Gange; wir bitten, die Bearbeitung dieses Gebietes uns zu überlassen.

406. Walter Hieber und Fritz Leutert: Zur Kenntnis der spezifischen Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze, I.: Reaktionen von Kobalt-, Nickel-, und Kupfersalzen mit Aldoximen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 21. September 1927.)

Die inneren Komplexsalze der Oxime sind seit ihrer Entdeckung durch Tschugaeff, Werner und Ley schon vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Infolge ihrer eigenartigen Reaktionen und anomalen Löslichkeits-Verhältnisse haben sie nicht nur in der analytischen Praxis eine hervorragende Bedeutung gewonnen, sondern es bietet darüber hinaus ein großes theoretisches Interesse, das spezifische Verhalten be-