Ueber die Abkömmlinge der Methylsulfonsäure, insbesondere des Trichlormethylsulfonchlorids;

von

G. McGowan.

Im März dieses Jahres ist von mir in diesem Journal eine kurze vorläufige Notiz veröffentlicht, betitelt: „Zur Kenntniss des Trichlormethylsulfonchlorids“, dessen nähere Untersuchung ich, auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe, unternommen habe.¹⁾ Seitdem ist von mir die Untersuchung fortgeführt worden.

Wie schon in jener Notiz erwähnt, ist seit den von Kolbe²⁾ vor ungefähr vierzig Jahren ausgeführten Untersuchungen über diese interessante Verbindung, zwei bemerkenswerthe Mittheilungen von O. Loew³⁾ und einige Notizen von Carius⁴⁾ ausgenommen, nichts veröffentlicht worden.

Vom Trichlormethylsulfonchlorid haben meine Studien sich auf Methylsulfonchlorid und Dichlormethylsulfonchlorid, resp. auf die entsprechenden Säuren, erstreckt.

Im Folgenden werde ich zunächst das Verhalten dieser Verbindungen gegen verschiedene Agentien beschreiben und einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen.

Methylsulfonsäure: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$.

Diese Säure, der Ausgangspunkt für die Darstellung des Methylsulfonchlorids, wurde durch Oxydation von Schwefelcyanmethyl mittelst Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. gewonnen. Der Ueberschuss von Salpetersäure wurde durch wiederholten Zusatz von Wasser und Abdampfen auf dem Wasserbade verjagt. Aus dem rückständigen Produkte wurde

¹⁾ Herr Prof. Kolbe hatte die Freundlichkeit, mir eine grosse Menge des Chlorids zur Verfügung zu stellen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1868, S. 518; 1869, S. 82.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 111, 93; 114, 140.

insbesondere des Trichlormethylsulfonchlorids. 281

Methylsulfonchlorid: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und nachheriges Fractioniren gewonnen.¹⁾ Das spec. Gew. dieses Chlorids beträgt annähernd 1,51.

Einwirkung von Ammoniak auf Methylsulfonchlorid.

Trocknes Ammoniakgas, in einem graduirten Rohre über Quecksilber aufgefangen, wurde von einer aetherischen Lösung des Chlorids vollständig absorbirt unter Bildung des Methylsulfonamids. Durch Einwirkung von wässrigem und absolutem alkoholischen Ammoniak auf das Chlorid wurde kein Stickstoff frei (vergl. das Verhalten des Trichlormethylsulfonchlorids).

Methylsulfonamid: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Sättigung einer nicht zu concentrirten Lösung des Chlorids in absolutem Aether mit trockenem Ammoniak, wobei sich ziemlich viel Wärme entwickelt. Die resultirende feste Masse wurde zuerst mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol ausgezogen und schliesslich aus kochendem Benzol — welches eine kleine Menge Alkohol enthielt — krystallisirt. Aus diesem schied es sich beim Erkalten in langen gestreiften und vielfach gekreuzten Prismen aus.

Analyse:

0,2160 Grm. gaben 27,05 Ccm. N bei 755 Mm. Bar. und 10°.

Berechnet	Gefunden.
für $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$.	
N = 14,74 %	14,90 %

Mit Salzsäuregas vereinigt sich das Methylsulfonamid nicht.

Methylsulfonsaures Ammon: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{ONH}_4$.

Dieses Salz krystallisirt leicht aus kochendem absoluten Alkohol beim Erkalten in dünnen rhombischen Blättern.

¹⁾ Vergl. Carius, Ann. Chem. Pharm. 114, 142.

In Wasser ist es leicht, in kochendem Alkohol ziemlich, in kaltem aber sehr schwer löslich.

Analyse:

0,2585 Grm. gaben 27,3 Cem. N bei 754 Mm. Bar. und 14°.

	Berechnet	Gefunden.
	für $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{ONH}_4$.	
N	= 12,39 %	12,33 %

Methylsulfonanilid: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Auf tropfenweisen Zusatz von Anilin zu Methylsulfonchlorid entsteht unter Ausgabe von viel Wärme eine feste Masse. Es ist rathsam, einen kleinen Ueberschuss von Anilin anzuwenden. Die Reaction wird auf dem Wasserbade beendet. Giesst man die in wenig Alkohol gelöste feste Masse in viel Wasser, so scheidet sich zunächst ein Oel aus, welches dann sogleich krystallinisch erstarrt. Dieses Produkt lässt sich leicht aus Alkohol rein erhalten. Das zu gleicher Zeit gebildete salzsaure Anilin bleibt in dem Wasser aufgelöst.

Analyse:

0,403 Grm. gaben 28,85 Cem. N bei 763 Mm. Bar. und 11°.

	Berechnet	Gefunden.
	für $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.	
N	= 8,2 %	8,57 %

Das Methylsulfonanilid ist — wie schon erwähnt — in Wasser schwer, leicht in Alkohol löslich, aus welchem es in grossen schönen Blättern, (sehr wahrscheinlich rhombisch, möglicherweise aber monoklinisch), auskrystallisirt.¹⁾

¹⁾ Anmerkung des Herrn Prof. Zirkel über die Krystallform dieses Anilids: „Die Form-Ausbildung und die optischen Eigenschaften der Krystalle lassen nur darüber einen Zweifel, ob sie dem rhombischen oder monoklinen System angehören.“

„Auf die breiten Tafelflächen gelegt, erweisen sie sich — zwischen gekreuzten Nicols — vollkommen gerade auslöschend. Bei monoklinen Krystallen müsste diese Fläche stets dem Orthopinakoid $\infty P \infty$ entsprechen. Der Habitus der Krystalle unter dem Mikroskop scheint aber vielmehr auf das rhombische System zu verweisen: auf eine Combination zweier Pinakoide mit zwei Domen, oder einem Doma und

insbesondere des Trichlormethylsulfonchlorids. 283

Schwefelwasserstoff übt auf die Lösung des Methylsulfonchlorids in viel absolutem Alkohol keine reducirende Einwirkung. Der Schwefelwasserstoff wurde zuvor mit Wasser gewaschen und mittelst Chlorkalcium getrocknet. Nachdem das Gas mehrere Stunden durch die Lösung hindurchgegangen war, wurde die Flasche, fest verschlossen, einige Tage stehen gelassen; es fand keine Ausscheidung von Schwefel statt.

Einwirkung von Cyankalium auf Methylsulfonchlorid.

Alle Versuche, Methylsulfoncyanid: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CN}$ durch Einwirkung von Cyankalium auf das in Alkohol gelöste Methylsulfonchlorid darzustellen, waren fruchtlos.

Ferner wurde die Einwirkung des Cyankalium auf das Chlorid in folgender Weise geprüft: in Benzollösung bei Siedetemperatur, sowie in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen von 105° und 180° , endlich ohne irgend welches Lösungsmittel in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 100° . Bei allen diesen Versuchen wurde nach Zufügen des Chlorids zu dem Cyankalium Wärme entwickelt und eine braun oder schwarz gefärbte Substanz gebildet. Ein kleiner Theil des Cyankaliums ging in Chlorkalium über.

Versuche, die Methylsulfonsäure, sowie deren Chlorid zu chloriren, sind ohne Erfolg geblieben. Dieselben mögen hier kurz erwähnt werden, da sich daraus die ausserordentliche Beständigkeit beider Körper ergibt:

a. Die Säure wurde zuerst für sich allein und dann unter Zusatz von Jod der mehrstündigen Einwirkung von Chlor im hellen Sonnenlichte ausgesetzt.

b. Methylsulfonchlorid wurde mit Dreifach-Chlorjod in einem geschlossenen Rohre bis zu 120° , und weiter bis auf 200° erhitzt.

c. Ein Gemisch von Chlorid und Säure zusammen wurde mit Dreifach-Chlorjod auf 190° erhitzt.

d. Das Chlorid wurde mit Sulfurylchlorid: SO_2Cl_2 auf 130° und weiter bis auf 210° erhitzt.

einem Prisma. Die Zugehörigkeit zu dem triklinen System ist optisch ausgeschlossen.“

Man erkennt leicht, ob Chlorirung stattgefunden hat oder nicht, denn das aus dem Produkte dargestellte methylsulfonsaure Kali krystallisirt aus kochendem Alkohol beim Erkalten, als Magma sehr feiner Nadeln aus.

Trichlormethylsulfonsäure: $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OH}$.

Zur Darstellung dieser von Kolbe — unter dem Namen Chlorkohlenunterschwefelsäure — beschriebenen Säure¹⁾ wird zunächst das Barytsalz durch Digeriren des Trichlormethylsulfonchlorids mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat bereitet. Diese Reaction gelingt am besten bei Anwendung von nur sehr wenig Wasser. Zu einer Operation brauchte ich ungefähr 100—200 Grm. Chlorid auf 150—350 Grm. krystallisiertes Barythydrat. Eine erhebliche Menge schwefelsauren Baryts wird jedesmal dabei ausgeschieden.²⁾

Nachdem die Einwirkung beendet ist, werden alle in der Lösung enthaltenen Barytsalze durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, der Ueberschuss dieser Säure durch kohlen-saures Blei und der Ueberschuss Blei durch Schwefelwasserstoff. Da es nicht nothwendig ist, das Kalisalz darzustellen und daraus die Säure wieder abzuscheiden, so verdampfte ich einfach das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbade — unter öfterem Zusatz von Wasser — bis alle Salzsäure verjagt war. Auf diese Weise bekommt man die Trichlormethylsulfonsäure genügend rein. Um zu prüfen, ob die so dargestellte Säure rein war, neutralisirte ich eine kleine Quantität davon mit Kalilauge, verdunstete die Lösung bis zur Trockene und trocknete das so gewonnene Salz zunächst zwischen Fliesspapier und dann über Schwefelsäure im Vacuum.

Analyse:

0,6572 Grm. gaben 0,2446 Grm. K_2SO_4 .

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **54**, 145.

²⁾ Auch eine kleine Quantität einer ätherischen Flüssigkeit bildet sich, welche schwerer als Wasser ist: nicht unwahrscheinlich ein Chlorkohlenstoff, vielleicht Tetrachlorkohlenstoff.

Berechnet für $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OK}$.	Gefunden.
K = 16,43 %	16,65 %

Ueber die Einwirkung einiger Metalle auf Trichlormethylsulfonsäure.

1) Die Einwirkung von Zink auf diese Säure ist schon von Kolbe¹⁾ ausführlich beschrieben worden; ich werde weiter unten auf dieselbe zurückkommen.

2) Silberschwamm wird weder von einer kalten, noch von einer heissen wässerigen Lösung der Säure angegriffen.

3) Eisenfeile löst sich in der wässerigen Lösung der Säure unter Entwicklung von Wasserstoff zu einer blassgrünen Flüssigkeit auf. Wird, nachdem die Einwirkung beendet ist, die abfiltrirte Lösung eingedampft, anfangs bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade²⁾ und nachher im Vacuum über Schwefelsäure (siehe unten), so krystallisirt ein Salz in sehr schönen langen durchsichtigen hellgrünen Prismen, welche gestreift, aber nicht zugespitzt sind.

Analyse des Eisensalzes:

Eine Analyse dieser zwischen Fliesspapier (nicht über Schwefelsäure im Vacuum) getrockneten Krystalle gab folgende Resultate:

a. Wasserverlust bei 100°:

0,3121 Grm. verloren bei 100° 0,0213 Grm. Wasser = 6,82 % vom Gewicht des Salzes.

Berechnet für $(\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{O})_2\text{Fe} + 5\text{H}_2\text{O}$, welches in $(\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{O})_2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ übergegangen ist: 6,63 %.

b. Wasserverlust bei 185°—190°³⁾:

Diese Bestimmung wurde in einem U-förmigen Rohre, welches in einem Schwefelsäurebad unter Durchleiten von einem Strom Kohlensäure erhitzt wurde, gemacht.

0,3891 Grm. verloren beim Erhitzen während etwa vier Stunden bis auf 185°—190° 0,0715 Grm. Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

²⁾ Während dieses Eindampfens scheidet sich etwas rothbraune Substanz aus der Flüssigkeit ab; diese wird wahrscheinlich ein basisches Eisenoxysalz sein.

³⁾ Eine niedrigere Temperatur würde vielleicht genügen.

	Berechnet	Gefunden.
	für $(\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{O})_2\text{Fe} + 5\text{H}_2\text{O}$.	
H_2O	18,37 %	18,48 %

c. Eisenbestimmung:

0,535 Grm. in Wasser, welchem ein wenig Salzsäure zugefügt war, aufgelöst, durch Salpetersäure oxydirt, und dann heiss durch Ammoniak niedergeschlagen, gaben 0,0748 Grm. Fe_2O_3 .

	Berechnet	Gefunden.
	für $(\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{O})_2\text{Fe} + 5\text{H}_2\text{O}$.	
Fe	10,31 %	10,40 %

d. Dieses Salz verliert auch zwei Moleküle seines Krystallwassers nicht nur bei erhöhter Temperatur, sondern auch, wenn es eine kurze Zeit über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt wird. Die durchsichtigen eisengrünen Krystalle werden dadurch undurchsichtig und von blass citronengelber Farbe.

0,4878 Grm. des Salzes, so getrocknet, gaben 0,0760 Grm. Fe_2O_3 .

	Berechnet	Gefunden.
	für $(\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{O})_2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$.	
Fe	11,05 %	10,91 %

Trichlormethylsulfonsaures Eisen, einmal getrocknet, scheint verhältnissmässig beständig zu sein; in Lösung erfährt es natürlicherweise leicht Oxydation.

4) Feines Zinnblech wird von einer kalten wässerigen Lösung der Trichlormethylsulfonsäure scheinbar nicht angegriffen. Bei dem Erwärmen jedoch auf dem Wasserbade löst sich das Zinn¹⁾ allmählich auf und zwar in dem Verhältnisse von einem Atom Zinn zu einem Molecül Säure.²⁾

Daraus folgt, dass auch hier, wie bei der Anwendung von Zink eine reducirende Einwirkung auf die Trichlormethylsulfonsäure stattgefunden hat, unter Bildung des Zinnsalzes der Trichlormethylsulfonsäure (vergl. die Einwirkung des Zinks weiter unten).

Trichlormethylsulfonchlorid: $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$.

Carius³⁾ hatte schon versucht, dieses Chlorid nach der allgemeinen Methode zur Darstellung von Säurechloriden,

¹⁾ Unter Wasserstoffentwicklung.

²⁾ 3,52 Grm. Säure lösten 1,93 Grm. Zinn auf. Die berechnete Menge ist 2,07 Grm.

³⁾ A. a. O.

insbesondere des Trichlormethylsulfonchlorids. 287

nämlich durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Trichlormethylsulfonsäure zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Auch meine Versuche in dieser Richtung sind umsonst gewesen.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf Trichlormethylsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, und diese Einwirkung kann durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt werden. Das Produkt der Reaction ist, nach Trennung des Phosphoroxychlorids, eine schwere aetherische, zugleich stechend riechende Flüssigkeit¹⁾; keine Spur Trichlormethylsulfonchlorid war nachzuweisen. — Wird die Säure mit Fünffach-Chlorphosphor in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 130° erhitzt, so spaltet sich ihr Molecül in schweflige Säure und wahrscheinlich einen Chlorkohlenstoff (CCl_4 ?). Bei einem anderen Versuch schien Carbonylchlorid: COCl_2 gebildet zu sein.

Das Kalisalz: $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OK}$ wird von Fünffach-Chlorphosphor beim Erhitzen bis auf 160° nicht angegriffen, wenn nicht Jod dabei ist, in welch' letzteren Falle es immer bei niederer Temperatur zersetzt wird; bei 250° jedoch erfährt es Zerlegung in derselben Weise wie oben für die Säure angegeben worden ist.

Das von mir angewandte Trichlormethylsulfonchlorid war durch die im Tageslicht länger andauernde Einwirkung von nascirendem Chlor (einem Gemisch von Mangansuperoxyd und Salzsäure) und Salpetersäure auf Schwefelkohlenstoff dargestellt.²⁾ Wenn das Chlorid rein gewünscht wird, so muss es aus Benzollösung, welche zuvor mit Chlorcalcium getrocknet war, krystallisirt werden, (oder diese filtrirte Lösung zur Trockne eingedampft), nicht aus Alkohol oder Aether, da es auf diese beiden, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, eine geringe Einwirkung ausübt, wodurch das so gewonnene Chlorid allemal mit mehr oder weniger Salzsäure verunreinigt wird. Dieses Chlorid löst sich in kochender

¹⁾ Diese könnte noch eine kleine Menge Phosphoroxychlorid enthalten haben. (?)

²⁾ Siehe Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

288 M^cGowan: Ueb. d. Abkömml. d. Methylsulfonsäure, rauchender Salpetersäure auf; nach Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt es unverändert wieder aus.

Einwirkung von Cyankalium auf Trichlormethylsulfonchlorid in alkoholischer Lösung.

Loew¹⁾ hat die Einwirkung von Cyankalium in wässriger Lösung auf dieses Chlorid untersucht und drückt sie durch folgende zwei Gleichungen, welche gleichzeitig stattfinden, aus.

In einer absolut alkoholischen Lösung ist der Gang der Reaction derselbe, mit dem Unterschied, dass, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist, kein Paracyan gebildet wird, (wie bei Loew's Versuchen der Fall war).

Wenn zu einem Ueberschuss von fein zerriebenem Cyankalium in einer genügenden Menge absoluten Alkohols das Chlorid allmählich hinzugefügt wird, so erwärmt sich die Flüssigkeit, wird gelb bis bräunlich, und Chlorcyan entwickelt sich.³⁾

Die Reaction wurde auf dem Wasserbade beendet. Es ist schwer, das Dichloroxysulfinsalz durch Auskrystallisiren aus absolutem Alkohol vollständig rein zu erhalten.

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1868, S. 518.

²⁾ Z. B. alkalisches Wasser.

³⁾ Das Freiwerden des Chlorcyans wurde folgendermaassen bewiesen: das sich entwickelnde Gas, durch eine alkoholische Kalilösung hindurchgeleitet, schied Chlorkalium aus. — Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann beinahe bis zur Trockne in einer silbernen Schale verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen, und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Zusatz von Natronlauge verursachte nun eine Entwicklung von Ammoniak, welches von Cyansäure herrühren musste.

Analyse:

a. 0,2687 Grm., zuerst für sich gelinde erhitzt und dann mit Schwefelsäure in einem Platintiegel geglüht, gaben 0,1235 Grm. K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden.
	für $CCl_2OHSOOK$.	
K	19,21 %	19,32 %

b. 0,4035 Grm., mit reinem Kalk geglüht, gaben 0,5776 Grm. $AgCl$ = 0,1429 Grm. Cl .

	Berechnet	Gefunden.
	für $CCl_2OHSOOK$.	
Cl	34,98 %	35,41 %

Ausser obigem Dichloroxymethylsulfinsalz wird auch hier, wie schon Loew beobachtete, zu gleicher Zeit eine grosse Quantität des trichlormethylsulfinsäuren Kalis CCl_3SOOK gebildet. Die Ausbeute an ersterem Salze ist nie sehr gross; es scheint darauf anzukommen, dass die Lösung nicht zu concentrirt sei, und dass die Einwirkung nicht zu rasch fortschreite.

Dichloroxymethylsulfonchlorid: CCl_2OHSO_2Cl .

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf obiges Salz unter Bildung des entsprechenden Dichlormethylsulfonchlorids ein. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen vollendet. Da die Substanz zum Fractioniren nicht hinreichte, so musste das Phosphoroxychlorid durch Schütteln mit Eis entfernt werden. Auf diese Weise wurde eine kleine Quantität einer schweren Flüssigkeit — das Chlorid — erhalten, welche ich mittelst Chlorcalcium trocknete. Es hatte einen eigenthümlichen nicht sehr stechenden Geruch. Da ich nur eine kleine Menge davon besass, so versuchte ich nicht, dasselbe vollständig zu reinigen, sondern führte es sogleich in das entsprechende Anilid über.

Dichloroxymethylsulfonanilid: $CCl_2OHSO_2NH(C_6H_5)$.

Dieses wurde dargestellt durch Hinzufügen eines kleinen Ueberschusses von Anilid zum obigen Chlorid; die Einwirkung erfolgt sogleich unter Wärmeentwicklung. Das Anilid konnte von dem zugleich gebildeten salzsauren Anilin leicht getrennt werden, da es in Wasser wenig löslich ist; von Benzol wird

290 McGowan: Ueb. d. Abkömml. d. Methylsulfonsäure,

es auch sehr wenig, von Alkohol leicht gelöst, aus welchem letzteren es sich in sehr schönen grossen rhomboëdrischen Krystallen ausscheidet, deren Ecken abwechselnd abgestumpft sind.

Analyse:

0,2945 Grm. gaben 13,8 Ccm. N bei 751 Mm. Bar. und 10°.

	Berechnet	Gefunden.
	für $\text{CCl}_2\text{OHSO}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.	
N	5,47 %	5,54 %

Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von schwefliger Säure auf Trichlormethylsulfonchlorid.

Diese Reaction ist schon eingehend von Kolbe und von Loew untersucht worden, mit dem Resultat, dass das Trichlormethylsulfonchlorid in alkoholischer Lösung zu Trichlormethylsulfinsäure reducirt wird, wie folgende, von Loew¹⁾ aufgestellte Gleichung zeigt.

Ich möchte hier bemerken, dass diese Einwirkung, insofern sie Schwefelwasserstoff betrifft, durch die Art des Lösungsmittels beeinflusst wird, denn ich habe gefunden, dass auf eine Lösung des reinen Trichlormethylsulfonchlorids in kaltem absoluten Benzol reiner und trockner Schwefelwasserstoff gar keine reducirende Einwirkung ausübt. Um das ganz sicher festzustellen, liess ich die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung in einem fest verkorkten Probirröhrchen mehrere Tage stehen; nicht eine Spur Schwefel schied sich hierbei aus, und die Flüssigkeit roch noch immer stark nach Schwefelwasserstoff.

Einwirkung von Anilin auf Trichlormethylsulfonchlorid.

Die Wechselwirkung von Anilin und diesem Chlorid ist verschieden, je nachdem die beiden Körper bei Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln zusammengebracht werden;

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1869, S. 82.

auch hängt dieselbe zum Theil von der Art des Lösungsmittels ab.

a. Ohne Lösungsmittel.

Die Reaction ist sehr heftig und geht manchmal bis zur Entwicklung von schwefliger Säure.

b. Lösung in Alkohol (oder Aether-Alkohol).

Zu einer Lösung von ungefähr 11 Grm. Chlorid in Aether wurden, nachdem alles Wasser durch Chlorcalcium entfernt und die Flüssigkeit filtrirt war, ungefähr 10 Ccm. Anilin (i. e. ein kleiner Ueberschuss) und etwas absoluter Alkohol hinzugefügt, und die zugestöpselte Flasche ein paar Stunden stehen gelassen. Der Aether wurde dann abdestillirt, und die alkoholische chocoladebraun gefärbte Lösung wieder über Nacht stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser — (ungefähr zwei Theile Wasser auf einen Theil Lösung) — schied sich eine grosse Menge einer rothbraunen, weichen, theerartigen Substanz aus (welche ich nicht weiter untersucht habe). Das Filtrat derselben wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und dann ein paar Stunden in der Kälte stehen gelassen. Auf diese Weise wurde eine ziemliche Menge von Krystallen erhalten, welche ich durch Abpressen zwischen Papier, Wiederauflösen in Wasser, Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle und schliesslich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von zwei Theilen Benzol und einem Theil absoluten Alkohol reinigte. In Alkohol allein waren die Krystalle zu leicht löslich.

Analyse:

1) 0,1904 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,0728 Grm. Cl.

	Berechnet	Gefunden.
	für $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.	
Cl	38,80 %	38,24 %

2) 0,3595 Grm. gaben 16,85 Ccm. N bei 755 Mm. Bar. und 13°.

	Berechnet	Gefunden.
	für $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.	
N	5,10 %	5,50 %

3) 0,3263 Grm., mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und Kupfer verbrannt, gaben 0,3555 Grm. CO_2 und 0,0940 Grm. H_2O .

	Berechnet	Gefunden.
	für $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.	
C	29,71 %	30,60 %
H	2,15 „	3,20 „

Diese Krystalle enthielten auch Schwefel, aber nicht als Schwefelsäure.

Das Trichlormethylsulfonanilid krystallisirt aus Alkohol-Benzol in kleinen breiten Nadeln. In Alkohol sind die Krystalle sehr leicht, in Wasser ziemlich, in Benzol aber so gut wie gar nicht löslich.

c. Lösung in Benzol.

In diesem Falle wird gleichfalls das obige Anilid gebildet; zu gleicher Zeit macht sich stärkere Zersetzung unter Schwärzung bemerkbar. Alkohol ist deshalb als Lösungsmittel vorzuziehen.

d. Lösung in Aether.

Wird zu einer absolut ätherischen Lösung des Chlorids (ungefähr 1 Thl. Chlorid auf 6 Thle. Aether) ein kleiner Ueberschuss, nämlich etwas mehr als zwei Aequivalente von Anilin, hinzugefügt, die Flasche zugestöpselt und über Nacht stehen gelassen, so scheidet sich salzsaures Anilin aus (und zwar ein Aequivalent salzsaures Salz für jedes Aequivalent Chlorid), und die Lösung wird dunkelbraun. Wenn nun der Aether im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet wird¹⁾, wobei mit dem Aether zugleich stechend riechende Dämpfe, welche die Augen sehr angreifen, entwickelt werden, so bleibt eine Masse, theils theerartig, theils krystallinisch, zurück. Dieses Gemisch wird am besten mit heissem Wasser, welches ein wenig Alkohol enthält, auf dem Wasserbade behandelt (wobei die übelriechenden Dämpfe wieder wahrnehmbar sind). Der grösste Theil der Theersubstanz²⁾ bleibt

¹⁾ Nicht bei einer höheren Temperatur; denn als ich bei einem Versuch die letzten Portionen Aether auf dem Wasserbade verjagte, trat eine sehr heftige Reaction ein. Unter starker Wärmeentwicklung entwichen stechende saure Dämpfe, während eine dunkel gefärbte theer- oder harzartige Masse zurückblieb.

²⁾ Welche, der Luft ausgesetzt, hart und spröde wird.

ungelöst, und das Filtrat, nachdem es von den letzten Spuren derselben mittelst Thierkohle befreit worden ist, liefert durch Eindampfen zwei Arten Krystalle, nämlich strahlige undurchsichtige Warzen, und Nadeln von salzsaurem Anilin. Da letzteres viel leichter als jenes in Wasser löslich ist, so lassen sie sich ohne Mühe von einander trennen; der neue Körper wird leicht rein erhalten durch Umkrystallisiren aus 80% bis 90% Alkohol (in absolutem Alkohol ist er zu wenig löslich), aus welchem er beim Erkalten sich sofort in feinen glänzenden Nadeln abscheidet.

Analyse:

1) 0,2423 Grm. gaben 18,5 Ccm. N bei 753 Mm. Bar. und 10°. Dieses entspricht 9,06% N.

2) Die wässrige Lösung des Salzes gab mit salpetersaurem Silber keine Chlorreaction.

0,1570 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,0694 Grm. AgCl, entsprechend 0,0171 Grm. Cl = 10,93% Cl.

3) a. 0,1862 Grm., mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und Kupfer verbrannt, lieferten 0,3044 Grm. CO₂ und 0,0826 Grm. H₂O = 44,59% C und 4,93% H.

b. 0,1345 Grm. gaben 0,2238 Grm. CO₂ und 0,0658 Grm. H₂O = 45,38% C und 5,44% H.

c. 0,1598 Grm. gaben 0,0721 Grm. H₂O = 5,01% H.

4) Die Verbindung enthielt auch Schwefel, und zwar nur als Schwefelsäure.

0,1316 Grm. in Wasser, welchem einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt werden, aufgelöst und direct durch Chlorbarium gefällt, gaben 0,0952 Grm. BaSO₄. Dieses entspricht 9,94% (als SO₃).

Diese Zahlen stimmen mit den für ein einfach-gechlortes schwefelsaures Anilin berechneten überein.

Berechnet		Gefunden.
für	$\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_6\text{ClN} \end{matrix} \right\} \text{H}_2\text{SO}_4$	
N	8,79 %	9,06 %
Cl	11,15 „	10,93 „
S	10,05 „	9,94 „
C	45,21 „	45,38 „ (44,59)
H	4,71 „	4,93 „ (5,01 5,44)

Diese Verbindung ist demnach als schwefelsaures Doppelsalz des Anilins und eines Chloranilins zu betrachten.

Die complicirte Reaction, durch welche dasselbe entsteht, entzieht sich vorläufig der Erklärung. Das Trichlormethylsulfonchlorid hat ohne Zweifel auf einen Theil des Anilins chlorirend eingewirkt.

Einwirkung von Ammoniak auf Trichlormethylsulfonchlorid.

a. In wässriger Lösung.

Die aussergewöhnliche, in ihrer Art einzige Einwirkung wässrigen Ammoniaks auf dieses Chlorid wurde von Loew¹⁾ beobachtet. Er fand, dass das letztere zu Sulfinsäure, unter Entwicklung von Stickstoff, reducirt wird, nach folgender Gleichung:

Trichlormethylsulfinsäures Ammon.

Ich habe die Einwirkung von Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen eingehend untersucht, und zwar immer mit demselben Resultat. Es ist mir nicht gelungen, das Amid der Trichlormethylsulfonsäure darzustellen.

Einige quantitative Bestimmungen des durch die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Chlorid entwickelten Stickstoffs stimmten mit den nach Loew's Gleichung berechneten Mengen annähernd überein.²⁾

1) 1,871 Grm. Chlorid gaben 62,5 Cem. N bei 759 Mm. Bar. und 10°.

	Berechn. für obige Gleichung.	Gefunden.
N	0,0801 Grm.	0,0749 Grm.

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1869, S. 82.

²⁾ Das Ende des Rohrs, durch welches der Stickstoff aus der Entwicklungsflasche herausgeht, muss fast zu einer Capillare ausgezogen werden, um das mechanische Uebergang von kleinen Partikeln des Chlorids zu vermeiden. Gegen Ende der Reaction wird die Flasche erwärmt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ausser obiger Einwirkung eine kleine Quantität des Chlorids mit dem Wasser Trichlormethylsulfonsäure erzeugt, und dass deshalb nicht die ganze berechnete Menge Stickstoff gewonnen wird.

2) 1,1973 Grm. Chlorid gaben 37,8 Ccm. N bei 748 Mm. Bar. und 12°.

	Berechnet.	Gefunden.
N	0,0513 Grm.	0,0442 Grm.

b. In alkoholischer Lösung.

Ganz dieselbe Einwirkung, wie bei Anwendung von wässrigem Ammoniak findet hier statt; die Reaction ist auch in diesem Falle ziemlich energisch.

c. In Benzollösung.

Die Einwirkung schreitet hier viel langsamer vorwärts als in den zwei obigen Fällen, ist jedoch schliesslich dieselbe. Ich untersuchte sie unter verschiedenen Bedingungen.

1) Auf in einem graduirten Rohre über Quecksilber aufbewahrtes trocknes Ammoniakgas liess ich einen Ueberschuss einer Benzollösung des reinen Chlorids einwirken. (Z. B. auf ungefähr 100 Ccm. Ammoniak brauchte ich etwa 1,3 Grm. Chlorid in 4 bis 5 Ccm. Benzol aufgelöst.) Die Absorption erfolgte langsam und bedurfte länger, als einen halben Tag zur Vollendung. Endlich blieb ein Rest von Stickstoff zurück. Um festzustellen, dass dieses kein Ammoniak mehr enthielt, brachte ich jetzt in das Rohr etwas mit Alkohol versetzte verdünnte Schwefelsäure und schüttelte gut um. Die Quantität Stickstoff, welche erhalten wurde, war auch hier etwas geringer als die berechnete; bei einem Versuche fand ich 7,79 Ccm. statt 9,8 Ccm. N.

2) Eine kleine Quantität (etwa 1—2 Grm.) des reinen Chlorids wurde der Einwirkung von einem grossen Ueberschuss einer ammoniakalischen Benzollösung ausgesetzt, und das daraus entwickelte Gas über Benzol in einem graduirten Rohre angesammelt. Die Einwirkung verlief in diesem Falle langsamer wie oben und brauchte mehrere Tage.

d. Ohne Lösungsmittel.

Ein Ueberschuss des reinen Chlorids, auf Ammoniakgas über Quecksilber einwirkend, macht ebenfalls Stickstoff frei. Diese Absorption schreitet viel schneller fort, als jene mit einer Benzollösung des Chlorids.

Demnach haben die für das Ammoniak gebrauchten

Lösungsmittel wohl auf die Schnelligkeit jener eigenthümlichen Reaction Einfluss, jedoch wird dadurch dieselbe in ihrer Art nicht verändert. Das Trichlormethylsulfonamid, dessen Entstehung man erwarten sollte, scheint nach Allem nicht existenzfähig zu sein.¹⁾

Einwirkung von Methylamin auf Trichlormethylsulfonchlorid.

Lässt man einen Ueberschuss der concentrirten wässrigen Lösung von Methylamin auf das Chlorid in der Kälte einwirken, so löst sich letzteres allmählich auf, und ebenso wie bei der Einwirkung von Ammoniak wird Stickstoff frei. Ich machte einige approximative Bestimmungen der Menge dabei entwickelten Stickstoffs.

1) 0,6365 Grm. reines Chlorid mit etwa 1,2 Ccm. 30proc. Methylamin gaben 10,3 Ccm. N bei 754 Mm. Bar. und $25^{\circ} = 1,79\%$ N (des Gewichts des gebrauchten Chlorids).

2) 0,6433 Grm. Chlorid mit 1,3 Ccm. Methylamin gaben 9,7 Ccm. N bei 751 Mm. Bar. und $22^{\circ} = 1,69\%$ N.

Die letzten Portionen Gas wurden durch Erwärmen aus der kleinen Flasche ausgetrieben. Ich bemerkte auch hier, dass einige Tropfen einer ätherischen Flüssigkeit überdestillirten. Die Produkte dieser Reaction sollen noch genauer untersucht werden.

Derivate der Dichlormethylsulfonsäure:

Wir lernen aus obigen Versuchen, dass ein bedeutungsvoller Unterschied zwischen dem Verhalten des Methylsulfonchlorids und dem des Trichlormethylsulfonchlorids besteht. Ersteres verhält sich wie ein normales Säurechlorid; es lässt sich durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf

¹⁾ Es wäre vielleicht nicht ohne Interesse, einige weitere Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf das Trichlormethylsulfonchlorid bei sehr niedriger Temperatur anzustellen.

Es mag hier erwähnt werden, dass das trichlormethylsulfonsaure Ammon, welches aus Wasser in schönen Blättern sich ausscheidet, aus Benzol in langen dünnen Prismen krystallisirt.

die Methylsulfonsäure darstellen, wird nicht von Schwefelwasserstoff reducirt, und liefert mit Ammoniak das zugehörige Amid. Das Trichlormethylsulfonchlorid dagegen kann nicht aus der Säure, resp. ihren Salzen, durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor bereitet werden, es wird in alkoholischer Lösung von Schwefelwasserstoff leicht zu der entsprechenden Sulfinsäure reducirt, und giebt mit Ammoniak, unter Stickstoffentwicklung, gleichfalls Sulfinsäure.

Naturgemäss drängt sich hier die Frage auf, wie werden sich die zwischen jenen Chloriden liegenden Mono- und Dichlormethylsulfonchloride unter gleichen Bedingungen verhalten, oder, mit anderen Worten, werden beide letzteren dem Trichlormethylsulfonchlorid oder einem normalen Säurechlorid analog sein? Um diese Fragen zu lösen, stellte ich folgende Versuche an.

Dichlormethylsulfonsäure: $\text{CCl}_2\text{HSO}_2\text{OH}$.

Kolbe¹⁾ hat beobachtet, dass durch Einwirkung von Zink auf Trichlormethylsulfonsäure die letztere zu Dichlormethylsulfonsäure (resp. deren Zinksalz) ohne Wasserstoffentwicklung reducirt wird, und ferner, dass die nämliche Säure auch leicht erhalten werden kann durch Behandeln des Produkts der Reduction von Trichlormethylsulfonchlorid durch Schwefelwasserstoff (i. e. Trichlormethylsulfinsäure) mit Kalilauge, gemäss der Gleichung:

Ich fand letztere Methode ganz unbefriedigend. Nachdem die Lösung des Trichlormethylsulfonchlorids in absolutem Alkohol durch schweflige Säure reducirt, und der Ueberschuss letzterer durch einen Strom Kohlensäure ausgetrieben war, fügte ich zu der alkoholischen Lösung etwas Wasser und dann Aetzkali in kleinen Quantitäten hinzu, so dass die Flüssigkeit immer alkalisch blieb, und digerirte auf dem Wasserbade, bis keine Trichlormethylsulfinsäure mehr vorhanden war. Dies liess sich leicht durch Zusatz von Bromwasser zu einer Probe der Lösung erkennen; so lange

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

298 McGowan: Ueb. d. Abkömml. d. Methylsulfonsäure,

jene Sulfinsäure dabei war, bekam man einen weissen Niederschlag von Trichlormethylsulfonbromid, $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Br}$. Sobald letzterer nicht mehr entstand, neutralisirte ich den Ueberschuss vorhandenen Kalis mit Kohlensäure, dampfte auf dem Wasserbade ein und zog den Rückstand mit 90 proc. Alkohol aus. Um die Zusammensetzung des resultirenden Salzes festzustellen, wurde es zweimal aus 90 proc. Alkohol umkrystallisirt und dann analysirt.

1) 0,0991 Grm. gaben, mit Schwefelsäure erhitzt, 0,0592 Grm. K_2SO_4 .

	Berechnet für			Gefunden.
	$\text{CCl}_2\text{HSO}_2\text{OK}$	$\text{CClH}_2\text{SO}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OK}$	
K	19,21 %	23,1 %	29,1 %	26,8 %

2) Nach dieser Kalibestimmung krystallisirte ich eine andere kleine Quantität des Salzes aus kochendem absoluten Alkohol um, für eine

Chlorbestimmung:

0,1917 Grm., mit Kalk geglüht, gaben 0,01074 Grm. Cl.

	Berechnet für			Gefunden.
	$\text{CCl}_2\text{HSO}_2\text{OK}$	$\text{CClH}_2\text{SO}_2\text{OK}$	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$	
Cl	34,98 %	20,46 %	—	5,60 %

Daraus folgt, dass dieses Produkt hauptsächlich aus methylsulfonsaurem Kali besteht, welchem eine kleine Quantität von einem oder von beiden der oben genannten chlorirten Salze beigemengt ist, dass also die Entziehung von Chlor aus trichlormethylsulfinsaurem Kali zu weit gegangen ist.¹⁾

Die Methode zur Bereitung der Dichlormethylsulfonsäure, durch Reduction der wässrigen Lösung der Trichlormethylsulfonsäure mittelst Zink, ist der zuletzt besprochenen weit vorzuziehen, die Einwirkung ist fast eine quantitative.²⁾ Gegen Ende der Reaction wird diese zweckmässigerweise

¹⁾ Ich habe es noch nicht versucht, das Trichlormethylsulfinsalz nur in wässriger Lösung durch Kali zu entchloren; die Einwirkung würde hier natürlich eine mässigere sein.

²⁾ Ich fand allemal, dass hier viel Wasserstoff entwickelt wird.

durch Erwärmen auf dem Wasserbade befördert. Folgende Versuche dienen als Belege.

1) 20 Grm. Trichlormethylsulfonsäure lösten 5,8 Grm. Zink auf; die nach der Gleichung berechnete Menge ist 6,5 Grm.

2) 60,2 Grm. Säure lösten 18,3 Grm. Zink auf; berechn. 19,6 Grm.

Aus der resultirenden Lösung des Zinksalzes bereitete ich die Säure genau nach Kolbe's¹⁾ Vorschrift; das Zink wurde durch kohlen-saures Kali ausgefällt, das Filtrat von kohlen-saurem Zink bis zur Trockne auf dem Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit Alkohol von ungefähr 80 % ausgezogen.

Ich reinigte eine Portion dieses Kalisalzes durch Umkrystallisiren aus Alkohol und machte folgende Kalibestimmung davon:

0,2280 Grm. gaben 0,0990 Grm. K_2SO_4 .

Berechn. für CCl_2HSO_2OK .		Gefunden.
K	19,47 %	19,41 %

Aus dem alkoholischen Extract wurde das Kali durch verdünnte Schwefelsäure als schwefelsaures Salz abgeschieden²⁾, dieses abfiltrirt, und in dem Filtrat, nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des darin enthaltenen Alkohols, der Ueberschuss von Schwefelsäure so genau wie möglich durch Barythydrat ausgefällt. Das Filtrat von dem schwefelsauren Baryt lieferte nach Eindampfen auf dem Wasserbade die Dichlormethylsulfonsäure ziemlich rein.

Dichlormethylsulfonchlorid: CCl_2HSO_2Cl .

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf Dichlormethylsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht ein; die Reaction wurde auf dem Wasserbade beendet. Nachdem der grösste Theil des Phosphoroxychlorids abdestillirt war, wurde zu der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

²⁾ Wird zu einer alkoholischen Lösung eines organischen Kalisalzes in der Kälte oder Wärme verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, so fällt neutrales schwefelsaures Kali nieder, selbst wenn Schwefelsäure genug zugegen ist, um das saure Salz zu bilden. Dieses wurde bestätigt: 1) mit einer heissen Lösung von dichlormethylsulfonsaurem Kali in 80 %—90 % Alkohol; 2) mit einer kalten Lösung von essigsaurem Kali in 80 %—90 % Alkohol.

300 McGowan: Ueb. d. Abkömml. d. Methylsulfonsäure, zurückbleibenden Flüssigkeit eine genügende Menge Eis hinzugefügt, um die letzten Theile des Phosphoroxchlorids zu zerstören, und dann der Rückstand mittelst Chlorcalcium getrocknet. (Ich hatte zu wenig Substanz, um sie durch Fractioniren reinigen zu können.)

Analyse:

0,4669 Grm. obiger Flüssigkeit, mit Kalk geglüht, gaben 0,2741 Grm. Cl.

	Berechn. für $\text{CCl}_2\text{HSO}_2\text{Cl}$	Gefunden.
Cl	58,04 %	58,70 %

Das auf obige Weise gewonnene Liquidum ist demnach Dichlormethylsulfonchlorid; aus seiner Darstellung erhellt, dass die Dichlormethylsulfonsäure in normaler Weise von Fünffach-Chlorphosphor angegriffen wird. (Unterschied von der Trichlormethylsulfonsäure.)

Dichlormethylsulfonchlorid ist eine Flüssigkeit von scharfem Geruch, aber nicht so stechend, wie der vom Methylsulfonchlorid. An feuchter Luft bildet es Dämpfe. Sein spec. Gewicht beträgt 1,71. Es scheint zwischen 170° – 180° zu sieden (zu einer genauen Bestimmung des Kochpunkts fehlte mir Material). Der Versuch, dieses Dichlormethylsulfonchlorid durch Erhitzen mit Dreifach-Chlorjod in einem geschlossenen Rohre wieder in das Trichlormethylsulfonchlorid zurückzuverwandeln, war erfolglos. Bis zu einer Temperatur von 130° schien keine Einwirkung stattzufinden; nach weiterem Erhitzen auf 230° hatte das Chlorid sich in schweflige Säure und (wahrscheinlich) einen Chlorkohlenstoff zersetzt. Bei so hoher Temperatur konnte das etwa gebildete Trichlormethylsulfonchlorid nicht bestehen.

Einwirkung von Ammoniak auf Dichlormethylsulfonchlorid.

Trockenes Ammoniakgas, in einem graduirten Rohre über Quecksilber aufgesammelt, wurde von einer Benzollösung des Chlorids vollständig absorbirt; Stickstoff bildete sich also nicht.

insbesondere des Trichlormethylsulfonchlorids. 301

Dichlormethylsulfonamid: $\text{CCl}_2\text{HSO}_2\text{NH}_2$.

Wird trocknes Ammoniak durch eine Lösung des Dichlormethylsulfonchlorids in Benzol geleitet, so entsteht eine halbfeste Masse unter Freiwerden von Wärme. Um die Einwirkung vollständig zu machen, fügte ich schliesslich zu diesem Gemisch etwas Alkohol und leitete dazu Ammoniakgas bis zur Sättigung.

Nach Ausziehen des Ganzen mit einem heissen Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol und nach Eindampfen des Auszugs, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure, blieb eine farblose syrupartige Masse zurück. Diese wurde von Spuren von Chlorammonium durch Wiederauflösen in einem kalten Gemisch von zwei Theilen Benzol und einem Theil absoluten Alkohol befreit.

Analyse des Rückstandes dieser Lösung:

1) 0,4724 Grm. gaben 35,7 Ccm. N bei 752 Mm. Bar. und 18°.

Berechn. für $\text{CCl}_2\text{HSO}_2\text{NH}_2$. Gefunden.

N	8,54 %	8,64 %
---	--------	--------

2) 0,4174 Grm., mit Kalk geglüht, gaben 0,1833 Grm. Cl.

Berechn. für $\text{CCl}_2\text{HSO}_2\text{NH}_2$. Gefunden.

Cl	43,92 %	43,29 %
----	---------	---------

Dieses ist demnach Dichlormethylsulfonamid. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte es in sehr zerfliesslichen langen dünnen Prismen.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Dichlormethylsulfonchlorid in absolutem Alkohol.

Zu etwa 13 Ccm. abgekühlten absoluten Alkohols wurde tropfenweise 1 Ccm. von dem Dichlormethylsulfonchlorid gesetzt und dazu — immer unter guter Abkühlung — schweflige Säure bis zur Sättigung geleitet.

Durch sorgfältiges Abkühlen sollte eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem Chlorid und dem Alkohol vermieden werden. Dann wurde das zugestöpselte Probirrohr über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage erwärmte ich die Lösung auf dem Wasserbade, um den Ueberschuss von schwefliger Säure zu verjagen, neutralisirte mit kohlensaurem

Kali unter Zusatz von ein wenig Wasser und extrahirte den Rückstand mit kochendem Alkohol von etwa 95%. Nach öfterem Umkrystallisiren bekam ich ein Salz, welches gleichmässig in langen, vielfach gekreuzten Prismen krystallisirte. Dieses über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknete Salz wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. auf 100° nicht verändert.

Analyse:

0,0974 Grm. desselben gaben 0,0456 Grm. K_2SO_4 .

	Berechn. für CCl_2HSOOK .	Gefunden.
K	20,86 %	20,99 %

Das so gewonnene Salz krystallisirte ganz anders als das Salz, welches durch Einwirkung von wässrigem kohlen-sauren Kali auf Dichlormethylsulfonchlorid und nachheriges Eindampfen und Ausziehen mit absolutem Alkohol dargestellt ist. Diese letzteren Krystalle von dichlormethyl-sulfonsaurem Kali, CCl_2HSO_2OK , sind sehr dünne, glänzende Blätter, wie sie von Kolbe¹⁾ beschrieben worden sind.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dichlor-methylsulfonchlorid.

a. In Benzollösung.

Schwefelwasserstoff hat auf eine Lösung des Dichlor-methylsulfonchlorids in Benzol gar keine reducirende Einwirkung; selbst nach längerem Stehen der mit dem Gas gesättigten Lösung scheidet sich kein Schwefel ab.

b. In alkoholischer Lösung

aber tritt eine sehr langsame Reaction unter Ausscheidung von Schwefel ein. Der Schwefelwasserstoff muss mehrere Tage durch die Lösung geleitet werden, bis sich kein Schwefel mehr ausscheidet, und die Lösung noch immer stark nach dem Gase riecht. Ausser dem Schwefel setzten sich einige lange farblose, gekreuzte Prismen (CCl_2HSO_2H ?) ab, welche aber leicht durch gelindes Erwärmen wieder gelöst wurden. Nachdem der Ueberschuss von Schwefelwasser-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

stoff durch Kohlensäure vertrieben war, wurde die sodann mit kohlensaurem Kali neutralisirte Lösung eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt (wie oben angegeben).

Das so erhaltene Salz hat genau dieselbe Form, wie das durch die Einwirkung von schwefliger Säure gewonnene; es wurde ebenfalls nicht durch Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. verändert.

Ich musste, wegen Mangels an Substanz mit allzu kleinen Quantitäten des Chlorids arbeiten; zudem war die Ausbeute an dem Salze so gering, dass ich mich nicht ausführlicher über die obigen Reactionen äussern mag, bis ich den Versuch wiederholt habe. Die Thatsache, dass concentrirte Salpetersäure keine Einwirkung übt, spricht zunächst gegen die Annahme, dass dasselbe ein sulfinsaures Salz ist. Ich hoffe, bald diesen Punkt aufklären zu können.

Die wichtigsten, aus den vorhergehenden Versuchen sich ergebenden Folgerungen können in nachstehenden Sätzen zusammengefasst werden.

1) Die Methylsulfonsäure und die Dichlormethylsulfonsäure geben mit Fünffach-Chlorphosphor die entsprechenden Säurechloride; Trichlormethylsulfonsäure dagegen lässt sich nicht in ihr Chlorid umwandeln.

2) Auf keine Weise ist es bis jetzt gelungen, die Methylsulfonsäure oder deren Chlorid in Chlorderivate überzuführen.

3) Cyankalium scheint nicht direkt auf Methylsulfonchlorid einzuwirken; mit Trichlormethylsulfonchlorid giebt es Trichlormethylsulfonsäure unter Entwicklung von Chlorcyan.

4) Schwefelwasserstoff hat auf Methylsulfonchlorid in alkoholischer Lösung keine reducirende Wirkung; dagegen reducirt derselbe (sowie schweflige Säure) das Trichlormethylsulfonchlorid zu der entsprechenden Sulfinsäure. Auch das Dichlormethylsulfonchlorid erfährt höchst wahrscheinlich durch Schwefelwasserstoff Reduction. Die Natur des Lösungsmittels ist hier von Einfluss, da diese Reduction bei An-

wendung von Benzol statt Alkohol in keinem der beiden obigen Fällen stattfindet.

5) Ammoniak liefert mit dem Methylsulfonchlorid und dem Dichlormethylsulfonchlorid die entsprechenden Amide, mit Trichlormethylsulfonchlorid dagegen giebt es unter allen Umständen kein Amid, sondern ein Reductionsprodukt, nämlich Trichlormethylsulfinsäure, unter Stickstoffentwicklung. Diese, zuerst von Loew beobachtete Reaction ist bislang einzig in ihrer Art.

Die Schnelligkeit der Reaction hängt davon ab, ob ein Lösungsmittel gebraucht wird oder nicht und ferner in ersterem Falle von der Natur des Lösungsmittels. Der chemische Vorgang ist aber schliesslich derselbe.

6) Anilin giebt sowohl mit Methylsulfonchlorid als auch mit Trichlormethylsulfonchlorid die zugehörigen Anilide. Der Verlauf der Einwirkung auf das Trichlormethylsulfonchlorid ist jedoch von der Natur des angewandten Lösungsmittels abhängig. Ist letzteres Aether, so resultirt schwefelsaures Anilin-Chloranilin.

7) Metalle wirken auf Trichlormethylsulfonsäure verschieden ein; Eisen z. B. bildet damit trichlormethylsulfonsaures Salz, während Zink unter Reduction Dichlormethylsulfonsäure liefert.

8) Aus Allem ergibt sich, dass zwischen dem Trichlormethylsulfonchlorid und dem Methylsulfonchlorid, sowie den intermediären Chloriden, ein bedeutender Unterschied besteht. —

Der Eintritt des dritten At. Chlor und damit die Bildung einer Trichlormethylverbindung hat die Natur des Produkts in mannigfacher Hinsicht geändert.

Ich beabsichtige, diese Arbeit fortzusetzen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1884.