Ueber Aethylenchlorbromid und Abkömmlinge des Aethylenchlorsulfocyanids;

von

Dr. J. W. James.

Im Anschluss an meine vor drei Jahren über Aethylenchlorsulfocyanid mitgetheilten Versuche¹⁾ berichte ich im Folgenden über weitere, darauf bezügliche Beobachtungen.

Darstellung des Aethylenchlorbromids nach Maxwell Simpson.

Kurz nachdem es mir gelungen war, das Aethylenchlorsulfocyanid aus dem nach der Lössner'schen Methode dargestellten Aethylenchlorbromid zu erhalten, schlug Maxwell Simpson eine andere Methode zur Darstellung der letzteren Verbindung vor, mit Hülfe deren (nach Vornahme einiger kleiner Abänderungen) es mir möglich war, bedeutend besser, schneller und leichter zu arbeiten. Vor allem ist die 70 pCt. betragende Ausbeute von bei 107°—108° siedendem, reinem Chlorbromid bemerkenswerth.

Da über diese vorzügliche Methode in den verschiedensten chemischen Journalen nur aus den „Proceedings of the Royal Society of London“ kurz referirt worden ist, und da durch meine Beobachtung, nach welcher es möglich ist, in dem Aethylenchlorbromid das Brom allein durch ein zusammengesetztes negatives Radical zu ersetzen, die gemischten Haloïdderivate der Aethylenreihe ein neues Interesse gewonnen haben, so erlaube ich mir die Beschreibung der Methode in der Uebersetzung mitzutheilen:

Simpson sagt: „500 „grains“ Brom (etwas mehr wie 32 Grm.) werden in 4 „Fluid ounces“ einer Mischung von gleichem Volumen starker Salzsäure²⁾ und Wasser gelöst (?). Die Lösung wird in einen Kolben mit langem Hals gebracht,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 20, 351 ff.

²⁾ Sowohl in der Originalabhandlung, als auch in den Referaten wird „Unterchlorige Säure“ angegeben, was natürlich ein Druckfehler ist.

mit Eis umgeben und dann durch Wasser gereinigtes Chlor unter häufigem Schütteln so lange in dieselbe geleitet, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Auf diese Weise geht keine Spur von Brom verloren, noch wird während des Durchleitens des Chlors irgend ein festes Hydrat gebildet. Leitete ich darauf Aethylen in diese häufig durchgeschüttelte und mit kaltem Wasser umgebene Flüssigkeit, so erhielt ich eine grosse Menge eines Oels, welches von der sauren Lösung getrennt, mit Kalilauge gewaschen und dann destillirt wurde. Fast die ganze Menge ging zwischen 106° — 110° über, meistens zwischen 108° — 110° .“

Als ich zuerst diese Methode anwandte, um eine grosse Menge des Chlorbromids zu erhalten, brachte ich 500 Grm. Brom in einen passenden, mit Eis umgebenen Kolben mit 30 „Fluid ounces“ Salzsäure und dem gleichen Volum Wasser zusammen und leitete nach der von Simpson angegebenen Weise Chlor und Aethylen in die Flüssigkeit. Nach Vollendung der Operation erhielt ich eine grosse Menge eines Oeles, von welchem ein Theil nach dem Waschen und Trocknen von 109° — 112° überging; ein grösserer Theil jedoch von 112° — 115° siedete. Die Ausbeute von reinem und unreinem Oel betrug zusammen kaum über 50 pCt., während nur wenige Gramm bei 106° — 108° destillirten, dem Siedepunkt des nach der Lössner'schen Methode dargestellten Aethylenchlorbromids. Hierauf liess ich auf das von 109° — 112° siedende Product Schwefelcyankalium in der unten beschriebenen Weise einwirken und erhielt dadurch nur eine geringe Menge von Aethylenchlorsulfocyanid, in grösster Menge aber das Disulfocyanid $C_2H_4(SCN)_2$. Das bei 112° bis 115° destillirende Oel lieferte nur Spuren oder gar kein Chlorsulfocyanid und in grösster Menge das Disulfocyanid, von dem ersteres nicht getrennt werden konnte. Trotz der obigen Thatsache konnte ich nicht glauben, dass dieses nur ca. 4° höher, als jenes früher angewandte Chlorbromid, siedende Product einen so bedeutenden Einfluss auf die Bildung der in Frage kommenden Substanz haben sollte. Jedoch eine grosse Zahl von Versuchen, bei denen ich absoluten Alkohol zur Anwendung brachte, zeigte mir, dass dieses in

der That der Fall sei, weil das nach der Simpson'schen Methode in geringer Menge erhaltene und bei 107° — 108° siedende Chlorbromid das Chlorsulfocyanid in ebenso grosser Menge, als das nach Lössner dargestellte, entstehen liess. Dieser letztere Versuch überzeugte mich, dass keine isomere Verbindung gebildet wird, sondern dass wahrscheinlich das höher siedende Chlorbromid Aethylendibromid beigemengt enthält. Die bei der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung des höher siedenden Aethylenchlorbromids gefundenen Zahlen, obgleich dieselben nicht sehr von den für C_2H_4ClBr berechneten abwichen, liessen dennoch vermuthen, dass dieses der Fall sei, da weniger Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wurde. Um diese Vermuthung zu bestätigen, liess ich auf 200 Grm. Aethylendibromid weniger als die berechnete Menge von Antimonpentachlorid (nur 130 Grm., ber. 159) einwirken, um so Aethylendibromid überschüssig zu haben. Ich erhielt ein Chlorbromid, welches höher als reines, nämlich von 109° — 111° siedete, und aus welchem nur kleine Mengen von Aethylenchlorsulfocyanid dargestellt werden konnten.

Auch schien mir die Temperatur, bei der Chlor in die Flüssigkeit geleitet wird, einen Einfluss auf den Siedepunkt und die Ausbeute des Chlorbromids zu haben. In Folge dessen führte ich einen neuen Versuch aus und brachte 200 Grm. Brom mit 24 „Fluid ounces“ Salzsäure und Wasser zu gleichen Volumen in einen Kolben zusammen, umgab diesen mit kleinen Stückchen Eis und liess ihn eine halbe Stunde stehen, ehe ich Chlor einleitete. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug dann 2° .

Unter häufigem Durchschütteln wurde jetzt erst mit dem Einleiten des Chlors begonnen, und diese Operation so lange fortgesetzt bis alles ungelöste Brom verschwunden und Sättigung eingetreten war. Das nach dem Einleiten von Aethylen gebildete Oel, welches sich zu Boden gesetzt hatte, wurde nach dem Waschen mit alkalischem Wasser getrocknet und destillirt. Auf diese Weise wurden aus 200 Grm. Brom 140 Grm. des bei 107° — 109° siedenden (also reinen) Aethylenchlorbromids erhalten. Andere Versuche haben eine noch grössere Ausbeute ergeben, aber nicht mehr als 70 pCt. der berechneten Menge. Die Quantität von Aethylenchlorsulfocyanid, welche aus dem so erhaltenen Product gewonnen wurde, war dieselbe wie die aus dem nach der Lössner'schen Methode dargestellten Chlorbromid, obgleich obige Verbindung etwas höher siedete.

Wendet man sehr viel fein gestossenes Eis an und lässt

den Kolben in demselben so lange stehen bis die Temperatur der Flüssigkeit fast bis 0° gesunken ist, ehe man Chlor einleitet, so wird es möglich, grössere Mengen von Brom, etwa 500 Grm., zur Anwendung zu bringen. Das so gebildete Aethylenchlorbromid destillirt zum grössten Theil bei 107° – 109° ; doch ist die Ausbeute eine kleinere; es scheint daher vortheilhafter, mit geringeren Mengen von Brom zu operiren. Als rathsam erwies es sich ferner, das Einleitungsrohr in das Brom eintauchen zu lassen, da letzteres dann viel schneller verschwindet.

Aus obigen Versuchen ist zu folgern, dass die Temperatur, bei der das Chlor eingeleitet wird, von grosser Wichtigkeit sowohl für eine gute Ausbeute, als auch für ein zur weiteren Verarbeitung brauchbares Product ist.

Verhalten des Aethylenchlorsulfocyanids.¹⁾

Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Aethylenchlorsulfocyanid bei 100° unter Abscheidung von Chlorammonium ein; das in Lösung enthaltene Product ist ein unkrystallisirbarer, nicht unzersetzt destillirender Syrup.

Einwirkung von schwefligsaurem Natron auf Aethylenchlorsulfocyanid. Bildung von Sulfocyanäthylsulfonsäure $C_2H_4(SCN), SO_2OH$.

Das Natriumsalz dieser neuen Säure wird mit mehr oder weniger Natriumchlorid und -sulfat vermischt erhalten durch Erwärmen des Aethylenchlorsulfocyanids mit einer wässrigen Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron auf dem Sandbade. Besser ist folgendes Verfahren:

20 Grm. Aethylenchlorsulfocyanid wurden in einen Stöpselcylinder mit einer nicht zu concentrirten, wässrigen Lösung von 20 Grm. krystallisirtem schwefligsaurem Natron zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rosenroth und nimmt in kaum einer Stunde eine carminrothe Farbe an. Der Cylinder wurde nun unter häufigem Durchschütteln dem directen Sonnenlicht ausgesetzt; während eines Zeitraums von einem Tage war alles Oel unter Bildung eines braunen amorphen Körpers verschwunden, den ich nicht näher untersucht habe. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde filtrirt, mit ausgeglühter Thierkohle geschüttelt und abermals filtrirt; sie war jetzt fast farblos geworden. Dann wurde dieselbe unter Hinzufügung von wenig verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, um noch unzersetztes Natriumsulfit zu zerstören, in Wasser gelöst und ein

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 20, 352.

und Abkömmlinge des Aethylenchlorsulfocyanids. 383

salz: $(C_2H_4ClSO_2)_2O_2Ba + 2H_2O$ wurde früher (a. a. O. S. 354) beschrieben.

Das Strontiumsalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Sr + 2H_2O$, kann leicht dadurch hergestellt werden, dass man eine wässrige Lösung der Säure mit einem Ueberschuss von in Wasser suspendirtem Strontiumcarbonat versetzt. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0,1896 Grm. des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,017 Grm. Wasser.
- II. 0,2842 Grm. gaben nach dem Erhitzen bis zur Rothgluth und Behandeln mit Schwefelsäure 0,1252 Grm. $SrSO_4$, entsprechend 0,0596 Grm. Strontium.

	Berechnet.	Gefunden.
Sr	21,29 %	21,00 %
2 H_2O	8,76 „	8,96 „

Das Zinksalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Zn + 6H_2O$, krystallisirt in Blättchen und ist in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, löslich dagegen in verdünntem Alkohol.

0,094 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,022 Grm. Wasser = 23,40 %, berechnet für 6 H_2O 23,47 %.

Das Kupfersalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Cu + 4H_2O$, gewinnt man in schönen, viereckigen, blauen Tafeln des triklinen Systems, welche in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Von seinen vier Molekülen Krystallwasser gehen zwei unter Hellerwerden der Farbe bei 100° fort, die übrigen erst zwischen 120° — 125° . Das Salz sieht dann weiss aus. Höher als 125° erleidet es geringe Zersetzung.

- I. 0,338 Grm. Salz verloren bei 100° 0,032 Grm., und beim Erhitzen auf 125° betrug der Gesamtverlust 0,0575 Grm.
- II. 0,3015 Grm. verloren bei 100° 0,0280 Grm. und bei 125° 0,048 Grm.

Berechnet	Gefunden	
$(C_2H_4ClSO_3)_2Cu + 4H_2O$.	bei 100° .	bei 125° .
2 H_2O 8,53 %; 4 H_2O 17,06 %	I. 9,46	16,86
	II. 9,28	16,08

β -Chloräthylsulfonsäure-Chlorid, $C_2H_4ClSO_2Cl$, durch die Einwirkung der berechneten Menge von Fünffach-Chlorphosphor auf 50 Grm. chloräthylsulfonsaures Kali dargestellt und durch Destillation gereinigt, siedet bei 200° bis 203° (uncorr.).

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf das in Aether gelöste Chlorid entsteht unter Abscheidung von Chlorammonium ein chlorfreies, stickstoff- und schwefelhaltiges Oel, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Da durch obige Reaction wider Erwarten nicht das Amid der Chloräthylsulfonsäure entsteht, so wurde der Versuch gemacht, aus Aethylsulfonsäurechlorid mittelst Ammoniak das Amid der Aethylsulfonsäure darzustellen, was ohne Schwierigkeit gelang. Dasselbe krystallisirt aus der ätherischen Lösung in langen glänzenden, bei 58° schmelzenden Prismen, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether.

0,4080 Grm. gaben 48 Ccm. Stickstoff bei 26° und 754 Mm. Barometerstand, entsprechend 12,86 %; das Amid enthält 12,84 % N.

Bristol, October 1882.

Vorläufige Mittheilung;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Veranlasst durch die im letzten Hefte der Berichte der Berl. chem. Ges. enthaltenen Notizen von Menschutkin und L. Meyer, Untersuchungen über die Bildung und Zersetzung der Amide, resp. Anilide betreffend, theile ich mit, dass ich seit einem halben Jahre mich mit ähnlichen Arbeiten über die Einwirkung von Säuren auf Amide, speciell Acetamid, beschäftigte. Es bildet sich, wie bekannt, bei dieser Einwirkung Ammoniaksalz; die Geschwindigkeit der Umwandlung ist von der Natur der Säure abhängig und steht in einer sehr einfachen Beziehung zu der Grösse, welche ich die relative Affinität genannt habe; sie ist nahezu proportional dem Quadrat derselben.

Die analytische Methode zur Bestimmung des Ammoniaksalzes neben unzersetztem Amid besteht in der Behandlung mit unterbromigsaurem Natron im Azotometer, durch welche das Amid keine Veränderung erleidet, während der Stickstoff des Ammoniaks momentan entwickelt wird.

Ich bin auf diesem Wege zu einer Messung von Affinitätsgrössen durch die entsprechenden Geschwindigkeiten gelangt, während die bisher benutzten Methoden chemisches Gleichgewicht, d. h. die Geschwindigkeit Null voraussetzten. An die bisher fast ausschliesslich gepflegte chemische Statik schliessen sich hier in consequenter Entwicklung die Anfänge einer chemischen Dynamik an.

Die ausführliche Mittheilung meiner Versuchsergebnisse hoffe ich in kurzer Frist machen zu können.

Riga, October 1882.