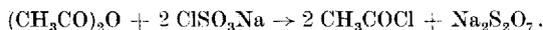


Über die Einwirkung von Chloroschwefelsäure auf Essigsäureanhydrid

VON MAX SCHMIDT UND KARL E. PICHL

Inhaltsübersicht

Chloroschwefelsäure reagiert mit Essigsäureanhydrid quantitativ unter Bildung von Acetylchlorid und Acetylschwefelsäure. Während sich das Säurechlorid sehr leicht isolieren läßt, wird die Acetylschwefelsäure nur bei tiefen Temperaturen im Gemisch mit Essigsäureanhydrid erhalten. Temperaturerhöhung führt zur Umlagerung in die stabile Sulfoessigsäure. Versuche zur Isolierung ihrer Salze scheiterten daran, daß diese spontan in Pyrosulfat und Essigsäureanhydrid zerfallen. Dieser Befund eröffnet einen weiteren einfachen Weg zur Synthese von Acetylchlorid nach



Summary

The reaction of chlorosulfonic acid with acetic anhydride yields acetylchloride and acetylsulfonic acid. The chloride may easily be isolated whereas acetylsulfonic acid is only obtainable as a mixture with acetic anhydride. Raise of temperature results in its rearrangement to the stable sulfoacetic acid. Salts of the acetylsulfonic acid could not be isolated because of their spontaneous decomposition into pyrosulfate and acetic anhydride. This reaction opened up another simple way for the synthesis of acetyl chloride according to the equation given above.

Wir interessieren uns für gemischte Säureanhydride, in denen der eine Partner Schwefelsäure ist. In diesem Zusammenhang sollte auch Acetyl-

O
||

schwefelsäure $\text{CH}_3\text{C}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ näher untersucht werden. Ihre Bildung, wenn auch oft nur intermediär, wird in der Literatur häufig erwähnt, vgl. z. B. ¹⁻¹¹).

¹) A. OPPENHEIM, Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 735 (1870).

²) O. STILLICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1241 (1905).

³) A. P. N. FRANCHIMONT, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1941 (1879).

⁴) Z. SKRAUP, Mh. Chem. **19**, 458 (1898).

⁵) J. THIELE u. E. WINTER, Liebigs Ann. Chem. **311**, 341 (1900).

⁶) A. J. VAN PESKI, Amst. Verl. **22**, 996 (1914).

⁷) G. A. ELLIOT, J. chem. Soc. [London] **1926**, 1226.

⁸) M. KRAJCIHOVIC, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2118 (1926).

⁹) E. D. CRITTENDEN, Amer. Pat. 2 195 145, Chem. Zbl. **1942**, I, 288.

¹⁰) J. DE BOER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 817 (1952).

¹¹) T. V. MALKOVA, Chem. Abstr. **49**, 9373 (1955).

Gibt man zu Essigsäureanhydrid bei -5° unter Feuchtigkeitsausschluß einen geringen Unterschuß an Chloroschwefelsäure und zieht dann aus dem hellgelben flüssigen Gemisch im Vakuum bei $+6^{\circ}$ die flüchtigen Produkte ab, so erhält man in etwa 95% Ausbeute (bez. auf ClSO_3H) sehr reines Acetylchlorid. Der Rückstand enthält neben überschüssigem Anhydrid, wenig ClSO_3H und etwas Zersetzungsprodukt etwa 15% Acetylschwefelsäure und etwa 35% Sulfoessigsäure.

Nachdem sich so sehr einfach reines Acetylchlorid präparativ gewinnen ließ, haben wir dessen Ausbeute in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der Ausgangskomponenten ohne Rücksicht auf eine Umlagerung der Acetylschwefelsäure bei Zimmertemperatur untersucht. Dabei ergaben sich die in Tab. 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1
Ausbeuten an Acetylchlorid

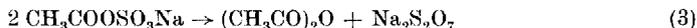
$\text{ClSO}_3\text{H}:(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ in $\frac{1}{10}$ Mol	CH_3COCl in g	% Ausbeute
1:1,00	4,71	59,9
1:1,10	5,50	70,0
1:1,20	6,43	81,0
1:1,30	7,22	91,7
1:1,40	7,88	100

Da sich Acetylchlorid (Sdp. $50,9^{\circ}$) sehr leicht von Essigsäureanhydrid (Sdp. 139°), Chloroschwefelsäure (158°) und der nicht destillierbaren Sulfoessigsäure abtrennen läßt, eignet sich das neue Verfahren ausgezeichnet für seine Synthese. Über die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zur einfachen Herstellung anderer organischer Säurechloride und Säurefluoride (Verwendung von Fluoroschwefelsäure an Stelle von ClSO_3H) soll an anderer Stelle berichtet werden.

Werden Essigsäureanhydrid und Chloroschwefelsäure im Molverhältnis 5:1 bei -65° umgesetzt und aus dem Gemisch bei langsamer Temperatursteigerung auf -20° im Vakuum die flüchtigen Bestandteile abgezogen, dann erhält man neben etwa 94% der möglichen Menge Acetylchlorid einen zähflüssigen, hellgelben Rückstand, der noch schwach chlorhaltig ist. Er enthält keine Sulfoessigsäure. Es handelt sich um ein Gemisch reiner Acetylschwefelsäure ($\sim 25\%$) mit Essigsäureanhydrid. Bei weiterem Erwärmen erfolgt dann Umlagerung. So kann man zwar das Gemisch durch 6stündige Hochvakuumbehandlung bei 0° weiter konzentrieren und völlig chlorfrei erhalten, dabei lagern sich aber bereits 80% der Acetylschwefelsäure um. Das gelbe Öl besteht dann neben Essigsäureanhydrid aus etwa 10% Acetylschwefelsäure und etwa 38% Sulfoessigsäure.

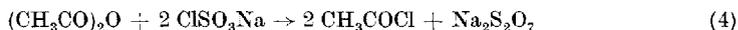
Eine Abtrennung des freien, nach Gl. (2) gebildeten Mischanhydrids aus Essigsäure und Schwefelsäure vom Essigsäureanhydrid ist uns trotz vieler Versuche nicht geglückt. Daraufhin wollten wir die in Essigsäureanhydrid gelöste Säure durch Zusatz von Natrium-

bzw. Ammoniumacetat in Eisessig ausfällen (Zugabe bis zum Farbumschlag von Kristallviolett). Nach Ätherzusatz fällt auch in beiden Fällen ein reinweißes Salz aus. Seine Analyse zeigt aber überraschenderweise das Vorliegen von nicht ganz reinem (geringer Gehalt von organischer Substanz) Pyrosulfat an. Nach diesem Befund zerfällt also das primär wohl gebildete Salz spontan nach



in Anhydrid und Pyrosulfat.

Nach diesem Ergebnis lag es nahe, die Synthese von Acetylchlorid direkt durch die heterogene Reaktion von Natriumchlorosulfat mit Essigsäureanhydrid zu versuchen. In der Tat läßt sich so leicht nach



quantitativ das Säurechlorid bereits bei Zimmertemperatur erhalten. Mit ClSO_3NH_4 läuft die Reaktion völlig analog.

Vorstehende Untersuchungen haben gezeigt, daß Chloroschwefelsäure sehr leicht mit Essigsäureanhydrid reagiert unter Bildung von Acetylchlorid und Acetylschwefelsäure. Diese Reaktion kann entweder so ablaufen, daß primär das Anhydrid mit seinem Brückenatom nucleophil das Schwefelatom angreift und das Chloridion dann eines der beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatome attackiert, oder aber so, daß ein SO_3H -Teilchen sich zunächst an das Sauerstoffatom einer >C=O -Gruppe anlagert. Unsere Versuche erlauben bis jetzt noch keine Entscheidung zwischen diesen zwei Möglichkeiten.

Die Tatsache, daß bei der bereits 1866 zum ersten Mal durchgeführten Umsetzung von Essigsäureanhydrid mit Chloroschwefelsäure¹²⁾ das Auftreten von Acetylchlorid überhaupt nicht beobachtet wurde, läßt sich dadurch verstehen, daß dabei ClSO_3H mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ im Molverhältnis 2:1 umgesetzt wurde. Das nach Gl. (2) gebildete Acetylchlorid reagiert dabei sofort weiter mit überschüssiger Chloroschwefelsäure und entzieht sich so seiner Isolierung:



Das dabei entstehende Acetylschwefelsäurechlorid lagert sich dann in das isomere Sulfoessigsäurederivat um⁸⁾.

Beschreibung der Versuche

1. Chloroschwefelsäure und Essigsäure: a) Zu 3,3 ml (0,05 Mol) ClSO_3H wurden unter Feuchtigkeitsausschluß bei -20° unter Rühren 3,4 ml (0,06 Mol) Eisessig getropft. Der Kolben wurde dann 6 Stunden lang an eine Vakuumpumpe (10^{-2} mm) angeschlossen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. In der Kühlfalle (-180°) befand sich neben wenig Essigsäure nur Chlorwasserstoff. Der hellgelbe, zähflüssige Rückstand wurde teilweise hydrolysiert, teilweise direkt einem WURTZSCHMITT-Aufschluß unterworfen. In beiden Proben wurde Schwefel als BaSO_4 , im Hydrolysat auch Chlorid bestimmt. S (Aufschluß) = 17,3%, S (Hydrolysat): 17,2%, Cl: 7,2%. Danach sind 23,65% ClSO_3H nicht umgesetzt im Rückstand. Die S-Werte entsprechen dann einem Gehalt von 46,8% Acetylschwefelsäure. Sulfoessigsäure ist nicht vorhanden (Identität der S-Werte von Aufschluß und Hydrolyse).

b) Wie unter a) werden 3,3 ml (0,05 Mol) ClSO_3H mit 6,8 ml (0,12 Mol) Eisessig umgesetzt und aufgearbeitet. S (Aufschluß): 16,58%, S (Hydrolysat): 16,28%, Cl^- : 3,62, entsprechend 56,7% Acetylschwefelsäure.

2. Chloroschwefelsäure und Essigsäureanhydrid: a) In einem mit Tropftrichter, Gasableitungsrohr und Rührmagneten versehenen Reaktionskolben wurden bei -5° zu 30,6 g (0,25 Mol) Essigsäureanhydrid unter Rühren 23,3 g (0,20 Mol) Chloroschwefelsäure getropft. Dabei färbte sich das Gemisch gelb. Unter langsamem Erwärmen auf $+6^\circ$ wurde 5 Stunden lang bei ~ 3 Torr destilliert. Das in 3 hintereinander geschalteten Kühlfallen ($\sim -78^\circ$, $\sim -180^\circ$, $\sim -180^\circ$) aufgefangene Destillat wurde anschließend fraktioniert. Zwischen 48° und 52° wurden 15,1 g (96,3% d. Th.) farbloses Acetylchlorid (Sdp. $50,9^\circ$) erhalten, das als Acetanilid eindeutig identifiziert wurde (Schmp. 114° , Mischschmelzpunkt). Zwischen 137° und 140° destillierte der sehr kleine Rest (Essigsäureanhydrid).

Der hellbraune, zähflüssige Rückstand des Ansatzes war chlorfrei. Nach Gesamtsäurebestimmung (Titration mit $n/10$ NaOH gegen Phenolphthalin), Mineralsäurebestimmung [Lösen der Probe in Eisessig, versetzen mit 4 Tropfen einer 0,5proz. Kristallviolettlösung in Eisessig, langsame Titration mit Na-acetat in Eisessig von gelb (mineralsauer) über grün und blau nach violett (essigsauer)] und Bestimmung des Sulfats nach Hydrolyse ergab sich eine Zusammensetzung von 14,4% Acetylschwefelsäure, 34,5% Sulfoessigsäure und 46,6% Essigsäureanhydrid.

b) Wie unter a) wurden zu 0,10 Mol, 0,11 Mol, 0,12 Mol, 0,13 Mol und 0,14 Mol Essigsäureanhydrid jeweils 6,7 ml (0,1 Mol) Chloroschwefelsäure getropft. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur 3 Stunden lang bei ~ 3 Torr destilliert. Dabei wurden 4,71 g (59,9%), 5,50 g (70,0%), 6,43 g (81,0%), 7,22 g (91,7%) und 7,88 g (100%) Acetylchlorid isoliert (Reinheit durch Chloridbestimmung 99,1%).

c) In der gleichen Apparatur wie bei a) werden bei -65° zu 6,7 ml (0,1 Mol) Chloroschwefelsäure 47,6 ml (0,5 Mol) Essigsäureanhydrid getropft. Im Vakuum (10^{-2} Torr) destilliert bereits bei -65° unter Schäumen etwas Acetylchlorid ab. Die Temperatur wurde langsam bis auf -20° gesteigert und nach 3 Stunden das entwichene Säurechlorid bestimmt: 7,35 g (93,7% d. Th.). Der hellgelbe, zähflüssige Rückstand setzte sich nach der Bestimmung der Gesamtsäure, Mineralsäure, des Gesamtschwefels und des Hydrolysat Schwefels aus 25,5% Acetylschwefelsäure (frei von Umlagerungsprodukt) und als Rest Essigsäureanhydrid zusammen.

Weiteres Evakuieren des obigen Ansatzes führt bei $\sim 0^\circ$ nach 6 Stunden zwar zu einer Konzentration, gleichzeitig aber auch teilweisen Umlagerung der Acetylschwefelsäure, was aus den unterschiedlichen Werten für Gesamtschwefel (10,76%) und Hydrolysat Schwefel (2,21%) deutlich hervorgeht. Der Rückstand besteht jetzt aus 9,75% Acetylschwefelsäure, 37,45% Sulfoessigsäure und etwa 50% Essigsäureanhydrid.

3. Versuch zur Darstellung von Salzen der Acetylschwefelsäure: Nach 2c wurde eine Lösung von Acetylschwefelsäure in Essigsäureanhydrid dargestellt. Sie wurde mit etwas Kristallviolett versetzt und dann bei -20° unter Rühren bis zur Blaufärbung mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat in Eisessig versetzt. Nach Zusatz von trockenem Äther fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der nach Waschen mit Äther über P_4O_{10} im Exsikkator getrocknet wurde. Nach qualitativer und quantitativer Analyse war es $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Mit Ammoniumacetat entstand entsprechend $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$.

4. Natriumchlorosulfat und Essigsäureanhydrid: 27,7 g (0,2 Mol) feinstgepulverter NaO_3SCl ($\sim 10\%$ NaCl-Gehalt von der Darstellung her) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 10,2 g (0,1 Mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Danach wurde 5 Stunden lang

bei $\sim 20^\circ$ und 10^{-2} Torr destilliert. Dabei ließen sich 15,5 g (98,7% d. Th.) an reinem Acetylchlorid isolieren. Mit $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SCl}$ wurden unter den gleichen Bedingungen ebenfalls 98% CH_3COCl erhalten.

Dem „Fonds der Chemischen Industrie“ und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Marburg/Lahn, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juni 1964.