

#### 74. M. Georgesou: Ueber Schwefligsäureester der aromatischen Reihe.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Von Hinsberg<sup>1)</sup> und von Hedin<sup>2)</sup> ist das Benzolsulfonchlorid zur Erkennung der Ammoniakwasserstoffe zusammengesetzter Ammoniakverbindungen empfohlen worden, da es bei Anwendung der Schotten'schen Methode in Gegenwart von Alkali leicht den Phenylsulfonrest für derartige Wasserstoffe einführt. Dass es sich so voraussichtlich auch den Hydroxylwasserstoffen gegenüber verhalten würde, lag auf der Hand und wurde übrigens auch schon von Hinsberg angedeutet. Die Einführung des Phenylsulfonrestes für die Hydroxylwasserstoffe einiger fetten Alkohole liegt sogar bereits in den seit längerer Zeit bekannten Phenylsulfonsäureäthern ( $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O C_2H_5$  u. s. w.) vor. Von den aromatischen Phenolen sind aber diese Abkömmlinge bisher nicht beschrieben worden, und doch liegt ein gewisses Interesse sie kennen zu lernen vor, nicht allein weil sie oft zur Reindarstellung von Substanzen werden dienen können, sondern besonders weil diese Verbindungen die aromatischen Ester der schwefligen Säure darstellen, für welche bisher noch kein Beispiel vorliegt. Diese Gründe veranlassten Herrn Prof. Liebermann, mir die Untersuchung der Einwirkung von Phenylsulfonchlorid auf Phenole zu übertragen.

Diese Verbindungen entstehen durchgehends sehr leicht und schön, und stellen wohlcharakterisirte, krystallisirende Substanzen dar. Zu ihrer Darstellung verfährt man im Allgemeinen am besten so, dass man die verdünnte wässrige, schwach alkalische Lösung des betreffenden Phenols mit wenig Benzolsulfonchlorid bis zum Verschwinden des öligen Chlorids in der Kälte schüttelt, von neuem Chlorid und wieder etwas Alkali u. s. f. zufügt, bis die Reaction als beendet anzusehen ist, d. h. die Menge des gefällten Schwefligsäureesters sich nicht mehr vermehrt.

Alkoholische Lösungen sind möglichst zu vermeiden, da der Alkohol bei Gegenwart von Alkali das Benzolsulfonchlorid zu heftig angreift, und daher vor Vollendung der gewünschten Reaction vernichtet wird.

Zur Reinigung werden die Niederschläge mit etwas Alkali angerührt, um sie von einem Rest von Benzolsulfonchlorid zu befreien, und aus Alkohol umkrystallisirt.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2962.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3196.

Schwefligsäurediphenylester,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_5$ .

Bei der oben angegebenen Darstellungsweise bildet sich eine ölige Masse, bestehend aus einem Gemisch des Esters und des Benzolsulfonchlorids. Durch Verdünnen mit Wasser und wiederholtes Schütteln entsteht eine Trübung und nach einiger Zeit setzt sich am Boden des Gefässes krystallinisch der Ester in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt  $35-36^\circ$  ab. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_3S$
C	61.61	61.50 pCt.
H	4.65	4.27 »

Der Ester ist, wie auch die folgenden, im Allgemeinen sehr beständig, und wird erst bei stärkerer Einwirkung alkoholischen Kali's, aber z. B. nicht durch die Einwirkung mit Salzsäure gesättigten Eisessigs bei  $160^\circ$ , in seine Bestandtheile zerlegt.

Schwefligsäurephenyl- $\beta$ -Naphtylester,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_{10}H_7$ .

Nach derselben Vorschrift dargestellt bildet er farblose Krystalle vom Schmelzpunkt  $105-107^\circ$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3S$
C	67.64	67.61 pCt.
H	5.55	4.23 »

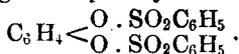
Schwefligsäurephenylcymylester,



Pulveriger Niederschlag, der aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $55-56^\circ$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}SO_3$
C	66.20	66.21 pCt.
H	6.56	6.21 »

Schwefligsäurephenylresorcinester,

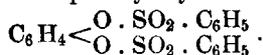


Bei der Darstellung setzt sich eine zähe Masse ab, welche aus dem Gemisch des gebildeten Esters mit Benzolsulfonchlorid besteht. Bei 6-10 stündigem Stehen mit Wasser verwandelt sie sich in ein graues Pulver, welches aus heissem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $69-70^\circ$  krystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_6S_2$
C	55.08	55.38 pCt.
H	4.00	3.59 »

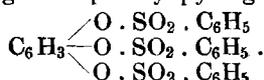
## Schwefligsäurephenylhydrochinonester,



Schwach gelbliche Krystalle, die bei 120--121° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$
C	55.83	55.38 pCt.
H	4.05	3.59 »

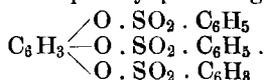
## Schwefligsäurephenylpyrogallolester,



Der Ester wird zuerst in gelblichen Krystallen erhalten, welche durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung farblos werden. Schmelzpunkt 140—142°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{S}_3$
C	52.93	52.72 pCt.
H	3.75	3.29 »

## Schwefligsäurephenylphloroglucinester,



Die zuerst zähe Masse wird durch Verreiben mit wässrigem Alkali, heissem Alkohol und Kochen mit Thierkohle in farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 115—117° verwandelt. Alle diese Ester sind in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, in Aether schwerlöslich.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 75. M. Siegfried: Zur Kenntniss der Spaltungsproducte der Eiweisskörper.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Die eingehenden Untersuchungen, welche über die Spaltungsproducte der Eiweisskörper durch Säuren und Basen angestellt sind, haben im Wesentlichen das Resultat ergeben, dass sowohl bei der Zersetzung mit Salzsäure als auch mit Barythydrat eine Anzahl Amidosäuren, Ammoniak und Schwefelwasserstoff gebildet werden, ausserdem durch Baryt Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure entstehen, während bei der Zersetzung durch Salzsäure nach Abscheidung der Amidosäure ein nicht krystallisirbarer Syrup übrig bleibt.