

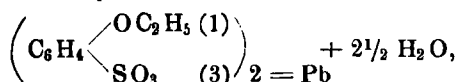
271. Georg Lagai: Ueber Phenetolsulfosäuren.

(Eingeg. am 30. Mai.)

Im Anschluss an die Veröffentlichung über die *m*-Phenetolsulfosäure in dieser Zeitschrift, Jahrgang XXIII, Heft 17, S. 3392, theile ich im Folgenden kurz die Resultate der Untersuchung noch einiger Verbindungen der *m*-Phenetolsulfosäure, sowie der *p*- und *o*-Phenetolsulfosäure mit. In oben erwähnter Abhandlung sind einige Salze, das Chlorid, Amid und Sulfhydrat der *m*-Phenetolsulfosäure beschrieben, neuerdings habe ich noch das Blei- und Anilinsalz, das Anilid und den Aethylester dieser Säure hergestellt.

Das durch Neutralisation der freien Säure mit Bleicarbonat gebildete

m-phenetolsulfosaure Blei,

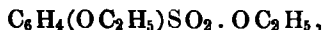


krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, die an der Luft verwittern, das *m*-phenetolsulfosaure Anilin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, entsteht durch Umsetzung des *m*-phenetolsulfosauren Baryums mit schwefelsaurem Anilin. Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Das *m*-Phenetolsulfosäureanilid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Erhitzen von Anilin mit dem Chlorid der *m*-Phenetolsulfosäure erhalten, fällt beim Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser und verdünnter Salzsäure als gelblich gefärbtes Oel, das beim Abkühlen bald erstarrt. Nach dem Auswaschen des Rohproductes mit verdünnter Salzsäure und Wasser, löst sich dasselbe leicht in Alkohol und krystallisirt daraus — je nach Concentration der Lösung — in glänzenden, farblosen Nadeln oder in flachen Platten. Das Anilid löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, kaum in Wasser und schmilzt bei 88°C .

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$		
S	11.71	11.55 pCt.
N	5.07	5.75 »

Der

m-Phenetolsulfosäureäthylester,



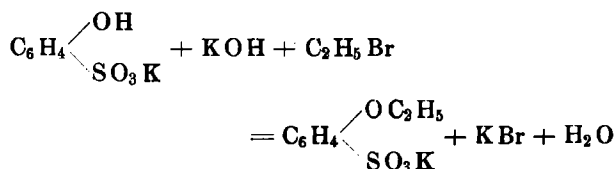
aus Natriumalkoholat und *m*-Phenetolsulfosäurechlorid (in ätherischer Lösung) gebildet, bleibt nach Filtration vom Chlornatrium und Verdunsten des Aethers als schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die mit Wasserdampf flüchtig ist und für sich destillirt in merkaptanartig riechende Körper zerfällt.

Para-Phenetolsulfosäure.

Salze der *p*-Phenetolsulfosäure sind von Kekulé¹⁾ aus *p*-phenolsulfosaurem Kalium, Jodäthyl und Kalihydrat durch Erhitzen auf höhere Temperatur im zugeschmolzenen Rohr, von Oppl und Lippmann²⁾ durch directes Sulfuriren des Phenetols hergestellt worden, während über Derivate dieser Säure keine Angaben vorlagen.

Oppl und Lippmann erhielten bei ihren Versuchen ein schwer und ein leicht lösliches Barytsalz und bezeichneten ersteres als *o*, letzteres als *p*-Verbindung. Da es von Interesse war die Richtigkeit dieser Annahme festzustellen, stellte ich die *p*-Phenetolsulfosäure nach beiden Methoden her.

Das nach den Angaben Kekulé's gewonnene *p*-phenolsulfosaure Kalium gab ich in Portionen von 50 g mit der berechneten Menge Aetzkali und Bromäthyl, sowie dem zur Lösung nothwendigen Alkohol in Champagnerflaschen und erhitze ca. 12 Stunden auf 100—110° C. Die Umsetzung hat sich nach dieser Zeit fast quantitativ nach der Gleichung:



vollzogen.

Das Kaliumsalz der *p*-Phenetolsulfosäure erhält man nach dem Abgiessen vom ausgeschiedenen Bromkalium und Umkrystallisiren in glänzenden, farblosen Prismen. Nach der zweiten Methode sulfurirte ich direct Phenetol (aus Natriumalkoholat, Bromäthyl und Phenol durch Erhitzen auf 100° erhalten) mit der zweifachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 100°. Nach dem Verdünnen, Neutralisiren und Eindampfen der Lösung resultirt das Barytsalz in schönen, glänzenden, spitzen Prismen. Man dampft die Mutterlauge wiederholt ein, bis kein Salz mehr krystallisirt. Das *o*-phenetolsulfosaure Baryum scheidet sich erst nach Concentration bis fast zur Trockne in warzenähnlichen Massen ab.

Aus dem erst erhaltenen Kaliumsalz, wie aus dem nach Oppl und Lippmann gewonnenen Baryumsalz (nach Umwandlung durch Kaliumcarbonat ins Kaliumsalz) stellte ich durch Phosphorpentachlorid das *p*-Phenetolsulfosäurechlorid, durch Behandlung desselben mit alkoholischem Ammoniak das Amid her. In ihren Schmelzpunkten, sowie in ihren sonstigen Eigenschaften stimmen die beiden Chloride

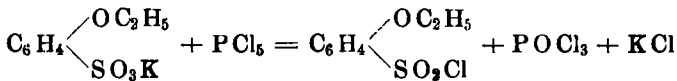
¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1869, 470.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie 1867, 200.

sowohl, wie die Amide vollkommen überein. Durch Sulfuriren des Phenetols wird also der Hauptsache nach *p*-Phenetolsulfosäure gebildet.



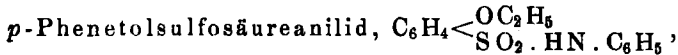
aus trockenem Kaliumsalz und Phosphorpentachlorid nach der Gleichung:



erhalten, krystallisirt aus Aether in harten farblosen Prismen, bei schnellem Verdunsten des Aethers in dicken Blättchen, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen und bei 36.5° C. schmelzen.

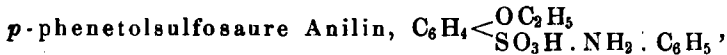


bildet sich aus dem Chlorid durch Uebergiessen mit alkoholischem Ammoniak. Aus Alkohol krystallisirt es in wasserhellen Platten, aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in langen, weissen Nadeln. Schmelzpunkt: 149° C.



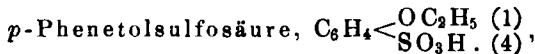
auf dieselbe Weise wie das *m*-Phenetolsulfosäureanilid hergestellt, erhielt ich aus verdünntem Alkohol in schönen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 84° C. schmelzen.

Beim Zusammengiessen molekularer Mengen schwefelsauren Anilins und *p*-phenetolsulfosauren Baryums bildet sich das

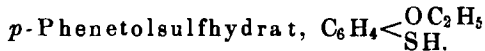


aus wässriger Lösung krystallisirt dasselbe in glänzenden, schwach gelb gefärbten Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 224° C. unter Zersetzung.

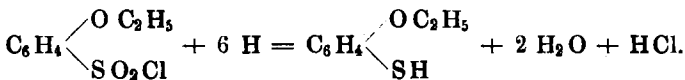
Gefunden durch Titration: 30.51 pCt., berechnet 30.48 pCt. Anilin.



durch Verseifen des Chlorids mit Wasser erhalten, lässt sich schwer aus concentrirter Wasserlösung in farblosen, federartigen Krystallen erhalten.



Das Chlorid der *p*-Phenetolsulfosäure wird durch Eintragen in ein Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure leicht unter starker Wärmeentwicklung reducirt.



Nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf zieht man am besten das Sulphydrat mit Aether aus und verdunstet diesen nach dem Trocknen mit Chlorcalcium.

Das Sulphydrat ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 232.5° C.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz beim Erwärmen zuerst schmutzig gelb, dann olivengrün und schliesslich dunkelblau.

Mit metallischem Natrium bildet sie eine Natriumverbindung, die aus absolutem Alkohol in massiven, wasserhellen Säulen krystallisirt, sich sofort mit Natriumhydroxyd zersetzt und bei 45° C. schmilzt. Die Quecksilberchloriddoppelverbindung, $C_6H_4 \begin{matrix} O C_2H_5 \\ \diagdown \\ S - Hg . Cl \end{matrix}$, fällt bei Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zum Sulphydrat als weisser, voluminöser Niederschlag, der in Alkohol schwer löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung in silberglänzenden, dünnen Blättchen, die bei 178° C. schmelzen, ab.

Orthophenetolsulfosäure, $C_6H_4 \begin{matrix} O C_2H_5 \\ \diagdown \\ S O_3H \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$.

Beim Sulfonyren des Phenetols in der Hitze bildet sich hauptsächlich *p*-Phenetolsulfosäure, in geringer Menge die *o*-Säure. Dieselbe wird als sehr leicht lösliches Baryumsalz aus der Mutterlauge des *p*-phenetolsulfosauren Baryums gewonnen. Es gelang mir nicht — weder aus Alkohol- noch Wasserlösung — Krystalle zu erhalten. Die geringe Menge des gebildeten *o*-Salzes ermöglichte es mir nur das Chlorid und Amid der *o*-Phenetolsulfosäure herzustellen.

Ersteres ist eine syrupöse Flüssigkeit, aus der sich keine Krystalle erzielen liessen und aus dem sich unter starker Erwärmung mit alkoholischem Ammoniak das Amid bildet. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in federartigen Nadeln und schmilzt bei 142° C. Es ist leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

Einer, nach dem Abschluss meiner Arbeit, in der Chemikerzeitung 1892 No. 42 erschienenen Notiz zu Folge hat G. F. Moody im Gegensatz zu Kekulé, Oppl und Lippmann keine *o*-Phenetolsulfosäure erhalten, während auch meine Arbeit für die Bildung einer solchen beim Sulfonyren des Phenetols spricht.

Durch Nitriren der freien Säuren, wie auch der Kalium- und Baryumsalze wurden Nitrophenetolsulfosäuren erhalten; schlechte Ausbeute und schwierige Isolirung verhinderten bis jetzt eine eingehendere Untersuchung derselben.

Basel, Mai 1892. Chemisches Laboratorium der Universität.