

würde. Zu diesem Zwecke wurden 1.8 Th. des Imins mit 1 Th. Wasser versetzt, unter Eiskühlung 3 Th. 30procentige Schwefelsäure zugefügt und schliesslich in einer Kältemischung 2 Th. Natriumnitrit langsam zugegeben. Nach einigem Stehenlassen scheidet sich eine orangerothe Oelschicht ab, die auf der Salzmasse aufschwimmt. Man nimmt mit Aether auf, wäscht mit Wasser und rectificirt die Nitrosoverbindung im stark luftverdünnten Raume; unter 15 mm destillirt dieselbe bei ca. 160° als gelbe Flüssigkeit; zur vollständigen Reinigung reichte die vorhandene Substanz jedoch nicht aus. Sie zeigt sehr schön die Liebermann'sche Reaction.

Stickstoffbestimmung: Ca. 14.2 pCt. Stickstoff gefunden; 15.2 pCt. Stickstoff berechnet.

Weitere Versuche müssen zeigen, ob die Bildung des Körpers, den wir vorläufig als Dekamethylenimin bezeichnen wollen, wirklich durch eine Verbindung der beiden endständigen Kohlenstoffatome vermittelt der Imidogruppe erfolgt, oder ob die Imidogruppe z. B. in das fünfte Kohlenstoffatom eingreift. Letzteres ist allerdings nicht sehr wahrscheinlich, doch möchten wir lieber dieses der anfänglich in Aussicht gestellten Schlussfolgerung noch entgegenstehende Bedenken selbst betonen, als jetzt schon bestimmte Schlüsse ziehen. Eine Ringschliessung wäre ja auch im letzteren Falle erfolgt, dieselbe würde sich jedoch der Bildung von Piperidin einfach an die Seite stellen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

327. F. Krafft und A. Roos: Ueber Sulfonsäureester.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Versuche über die Thionaphtole, $C_{10}H_7.SH$, welche von dem Einen von uns und R. Schönherr¹⁾ vor nicht langer Zeit ausgeführt worden sind, gaben Gelegenheit zur Darstellung grösserer Mengen der Naphtalinsulfochloride, $C_{10}H_7.SO_2Cl$, sowie zu der Beobachtung, dass diese Substanzen sich im stark luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren lassen und völlig constant sieden (s. u.). Dieser Umstand führte zu Untersuchungen, von deren Ergebnissen wir nachstehend bereits Einiges mittheilen möchten.

Den Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu deren so zahlreichen Derivaten bewerkstelligt die heutige Synthese vorzugsweise

¹⁾ Diese Berichte XXII, 821.

vermittelt der Nitrokörper und der Sulfonsäuren. Während aber die Nitroverbindungen meist gut krystallisiren und sich entweder selbst im luftverdünnten Raume verflüchtigen oder doch in die destillirbaren Amidoderivate überführen lassen, — ist man bekanntlich für die Bearbeitung der Sulfosäuren bisher fast durchweg auf die Benutzung von Salzen beschränkt, da die freien Säuren grösstentheils schwierig krystallisiren, zudem sich auch im Vacuum nicht unzersetzt verflüchtigen. Im Gegensatz zu den theoretisch und praktisch so wichtigen Alkylestern der Carbonsäuren wurden namentlich die Alkylester der Sulfonsäuren bisher nur in einigen wenigen Fällen erhalten; zudem gelten sie als schwierig darstellbare (nur mit Hülfe von Natriumalkoholaten u. s. w.) und daher nicht in grösserem Maassstabe zugängliche Präparate, ferner für äusserst leicht zersetzlich und dem entsprechend auch für nicht destillirbar.

Die vorerwähnte Beschäftigung mit den Naphtalinsulfosäuren lenkte unsere Aufmerksamkeit auf diese Lücke und erweckte den Wunsch, dieselbe wenn irgend möglich auszufüllen. Es ist uns dies nun soweit gelungen, dass die weitere Bearbeitung dieses Versuchsfeldes völlig gesichert erscheint.

Benzolsulfonsäureester.

Von Sulfonsäureestern kennt man fast nur solche der Benzol- und der *p*-Toluolsulfonsäure und auch diese nur sehr unvollkommen. Den Ester einer aromatischen Sulfonsäure erhielt zuerst Jaworsky¹⁾, indem er durch Auflösen von Paratoluolsulfochlorid in absolutem Weingeist und Verdunstenlassen dieser Lösung den Paratoluolsulfonsäureester, $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 32—33°, darstellte. Seine Beobachtung wurde von Otto²⁾ bestätigt, welcher denselben, von ihm aus dem Sulfobromid erhaltenen Ester analysirte. Dagegen wurde merkwürdigerweise der so bequeme Weg zur Gewinnung von Sulfonsäureestern, den Jaworsky eingeschlagen hatte, fernerhin nicht mehr betreten; vielmehr beginnt eine spätere Notiz von Schiller und Otto³⁾ über den Benzolsulfonsäureäthylester, dessen Darstellung Gericke⁴⁾ nicht hatte gelingen wollen, mit folgenden Worten: »Während bekanntlich das Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure sich leicht durch Einwirkung von Weingeist ätherificiren lässt, zeigt das Benzolsulfonchlorid eine bewundernswerthe Beständigkeit gegen Weingeist und wird dadurch nicht in den Aether der Benzolsulfonsäure übergeführt.« Diese Angabe der genannten Autoren ist eine

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1865, 221; u. a. a. O.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie 1866, 657; Ann. Chem. Pharm. 142, 100.

³⁾ Diese Berichte (1876) IX, 1638.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 207.

irrthümliche, denn wie wir gefunden haben, entsteht der Benzolsulfonsäureäthylester auf dem fraglichen Wege ohne jede Schwierigkeit und in vortrefflicher Ausbeute (s. u.). Von Schiller und Otto hat dagegen der Ester nur durch Einwirkung einer Lösung von Natriumalkoholat auf Benzolsulfochlorid erhalten werden können, und das so gewonnene Präparat war keineswegs rein, denn es wird als »ein gelblich gefärbtes, schwach weinartig riechendes Oel« beschrieben¹⁾, während es völlig farblos und auch nahezu geruchlos ist (s. u.). Analysirt und in Beziehung auf sein spezifisches Gewicht etc. genauer untersucht, wurde der Körper (zugleich mit dem Methyl- und Propylester der Benzolsulfonsäure) jedoch erst von Hübner²⁾, der auf seine Bereitung die grösste Sorgfalt verwandte und ihn vermittelt pulverförmigen, alkoholfreien Natriumalkohlats, mit wasserfreiem Aether übergossen, aus Benzolsulfochlorid gleichfalls nur als »gelblich gefärbtes, unangenehm riechendes und nicht unverändert destillirbares Oel« erhielt. Aus alledem ersieht man, wie die Ansicht aufkommen musste, dass die Sulfonsäureester nur schwer zugängliche und mit unerquicklichen Eigenschaften behaftete Verbindungen seien, und man versteht, warum deren Kenntniss eine recht dürftige ist. Zunächst theilen wir zur Ergänzung derselben das Nachfolgende mit.

Man erhält die Benzolsulfonsäureester zweckmässig und ohne jegliche Mühe durch Auflösen von Benzolsulfochlorid im mehrfachen Gewichte des betreffenden Alkohols in der Kälte und einfaches Stehenlassen der Mischung in einem kühlen Raume, bis der Geruch nach Sulfochlorid ganz verschwunden ist. Erwärmung ist hierbei möglichst zu vermeiden. Das verwendete Benzolsulfochlorid erstarrte schon in einem kühlen Zimmer zu grossen, compacten, nach unserer Beobachtung erst bei $+14.5^{\circ}$ schmelzenden Krystallen und siedete unter einem Druck von ca. 10 mm völlig constant bei 120° .

Die Mischung von 1 Theil Benzolsulfochlorid und 3 Theilen Methylalkohol hat nach 4—5tägigem Stehen den widrigen und penetranten Geruch des Sulfochlorids verloren und in der Lösung befindet sich dann Benzolsulfosäuremethylester, $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Giesst man nunmehr in Eiswasser, so scheidet sich der Ester als schwerlösliches, farbloses, untersinkendes Oel aus, das man in Aether aufnimmt, im stark luftverdünnten Raume unter Einstellen in Wasser von Zimmertemperatur zur Trockne bringt und durch ein- bis zweimalige Rectification unter sehr vermindertem Druck vollständig reinigt. Man erhält so ein wasserhelles, farb- und nahezu geruchloses Oel, das unter 15 mm scharf und ohne die geringste Zersetzung bei 150° siedet. Das spezifische Gewicht des Benzolsulfosäuremethylesters, bezogen

1) l. c. — Vgl. diese Berichte XIX (1886), 1225.

2) Ann. Chem. Pharm. 223, 236.

auf Wasser von 4° , ist $D_0 = 1.2889$; $D_{17} = 1.2730$, während Hübner (l. c.) $D_{17} = 1.272$ angiebt. Eine Verbrennung bestätigte die Reinheit unseres durch Destillation von keinen anderen Beimengungen als Wasser und Aetherspuren befreiten Präparates.

0.1955 g gaben	0.3500 g Kohlendioxyd	und 0.084 g Wasser.
	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_3$
C	48.82	48.83 pCt.
H	4.77	4.65 »

Den Benzolsulfonsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$, kann man, entgegen den vorliegenden Angaben (s. o.), gleichfalls völlig mühelos gewinnen, wenn man 1 Th. Benzolsulfochlorid mit 3 Theilen Aethylalkohol mischt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Der durchdringende Geruch des Sulfochlorids nimmt schon nach kurzem Stehen sehr merklich ab, ist jedoch erst nach 6—8 Tagen ganz verschwunden. Die Isolirung des Aethylesters geschieht ebenso wie diejenige der Methylverbindung; die Flüssigkeit geht, nach Beseitigung der anhaftenden Feuchtigkeit im stark luftverdünnten Raume (wobei man nur zuletzt mässig erwärmen darf), vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb eines Grades über, unter 15 mm zwischen 155 bis 156° . Bei einer probeweisen Darstellung wurden, ungeachtet kleiner Verluste, aus 15 g Benzolsulfochlorid 12.5 g constant siedenden Aethylesters erhalten und bei einem zweiten Versuche aus 80 g Sulfochlorid ebenso 66 g reinen Products, also beide Male übereinstimmend die sehr befriedigende Ausbeute von ca. 77 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Der unter 15 mm bei 156° überdestillirte Benzolsulfosäureäthylester bildet eine farb- und nahezu geruchlose Flüssigkeit, die sich in Wasser nur sehr wenig löst, dagegen mit Benzol, Alkohol und Aether mischbar ist. Das spec. Gew. des Esters war $D_0 = 1.2346$; $D_{17} = 1.2192$ (entsprechend fand Hübner, l. c., für seinen »gelblich gefärbten, unangenehm riechenden und nicht unverändert destillirbaren« Ester $D_{17} = 1.22$). Der destillirte Benzolsulfosäureäthylester wurde analysirt.

0.1995 g gaben	0.375 g Kohlendioxyd	und 0.1054 g Wasser.
	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_3H_7$
C	51.26	51.61 pCt.
H	5.82	5.38 »

Wie seine niederen Homologen lässt sich auch der Benzolsulfosäurepropylester, $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_3H_7$, durch Mischen von 1 Th. Benzolsulfochlorid mit 3 Th. Propylalkohol und längeres Stehenlassen der Lösung in reicher Ausbeute gewinnen. Mit der wachsenden Moleculargrösse des Alkohols steigt jedoch auch die für die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur erforderliche Zeit, da mit dem Propylalkohol der Geruch des Sulfochlorids erst nach 12—14 Tagen verschwindet.

Der Benzolsulfonsäurepropylester ist nach dem Eingiessen der Mischung in Eiswasser und passender weiterer Behandlung sofort rein und geht unter 15 mm bei 162—163° über. Er bildet ein in Wasser kaum lösliches, farb- und nahezu geruchloses Oel. Sein spec. Gew. ergab sich zu $D_0 = 1.1967$; $D_{17} = 1.1804$ (Hübner, l. c., fand $D_{17} = 1.1785$).

0.2200 g gaben 0.4360 g Kohlendioxyd und 0.1265 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.SO_3.C_3H_7$
C	54.05	54.00 pCt.
H	6.39	6.00 "

Ueber die jedenfalls tief liegenden Schmelzpunkte der vorstehenden Benzolsulfonsäureester soll später genaueres angegeben werden; bemerkt sei nur, dass auch die bei Sommertemperatur festen, unten beschriebenen Ester auch in völlig reinem Zustande sehr starke Ueberschmelzung zeigen und daher selbst bei 0° mitunter stundenlang flüssig bleiben.

Paratoluolsulfonsäureester.

Zum Vergleich mit den vorigen und anderen Sulfonsäureestern haben wir auch den Paratoluolsulfonsäureäthylester Jaworsky's (s. o.) nochmals dargestellt, und zwar aus demselben Ausgangsmaterial wie der Genannte, dem Paratoluolsulfochlorid $CH_3.C_6H_4.SO_2Cl$, Schmp. 69°. Dieses Chlorid siedet, wie wir fanden, unter 15 mm constant bei 145—146° und lässt sich nach seiner Bereitung aus dem rohen toluolsulfosauren Kali mit Phosphor-pentachlorid durch wiederholtes Rectificiren und schliesslich scharfes Auspressen von dem zugleich entstandenen ölförmigen *o*-Toluolsulfochlorid leicht befreien. Seine kalt bereitete Lösung im dreifachen Gewichte Aethylalkohol wurde nach einwöchentlichem Stehen in Eiswasser gegossen und der sich ausscheidende, nicht mehr den scharfen Geruch des Sulfochlorids besitzende Ester zweimal im stark luftverdünnten Raum destillirt. Unter 15 mm siedet er bei 173° und erstarrt in der Vorlage zu grossen Krystallen, die ohne weiteres den angegebenen Schmelzpunkt 32—33° haben. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Esters wurde bestimmt und ergab sich zu $D_{32} = 1.1736$; $D_{60} = 1.1578$.

0.2095 g gaben 0.31075 g Kohlendioxyd und 0.1155 g Wasser.

	Gefunden	Ber. f. $CH_3.C_6H_4.SO_3.C_2H_5$
C	53.87	53.73 pCt.
H	6.24	6.46 "

Parachlorbenzolsulfonsäureester.

In Uebereinstimmung mit dem Vorstehenden wurden der Methyl- und Aethylester der Parachlorbenzolsulfonsäure aus Parachlor-

benzolsulfochlorid, $C_6H_4Cl.SO_2Cl$, Schmp. 53° , dargestellt. Das Sulfochlorid siedet unter 15 mm völlig constant bei 141° , und man kann deshalb die Destillation äusserst bequem zu seiner Reinigung benutzen.

Im dreifachen Gewichte Methylalkohol löst sich das Sulfochlorid ziemlich leicht auf. Giesst man die Lösung nach dreitägigem Stehenlassen in einem recht kühlen Raume in Eiswasser, dann scheidet sich der gebildete Methylester völlig farblos und flockig krystallinisch aus. Abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet, schmilzt der rohe Ester bei $49-50^{\circ}$. Unter einem Druck von 15 mm siedet der Parachlorbenzolsulfonsäuremethylester, $C_6H_4Cl.SO_3.CH_3$, ohne einen Rückstand zu lassen, bei $165-166^{\circ}$; sein Schmelzpunkt liegt dann definitiv bei 50.5° . Er besitzt eine sehr grosse Krystallisationstendenz, wie das übrigens nach unseren Beobachtungen für alle festen Sulfonsäureester der Fall ist: aus der geschmolzenen und wiedererstarrten Masse lassen sich wohlausgebildete Krystalle leicht auflösen.

0.2395 g gaben	0.35725 g Kohlendioxyd und	0.08125 g Wasser.
	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Cl.SO_3.CH_3$
C	40.68	40.67 pCt.
H	3.76	3.39 »

Der Parachlorbenzolsulfonsäureäthylester, $C_6H_4Cl.SO_3.C_2H_5$, wurde dargestellt durch achttägiges Stehenlassen von Sulfochlorid mit dem vierfachen Gewicht Aethylalkohol bei möglichst niedriger Zimmertemperatur. Beim Eingiessen in Eiswasser erfolgt eine zunächst ölige, langsam festwerdende Ausscheidung.

Auf geeignete Weise isolirt und getrocknet, destillirt der Ester unter 15 mm bei $171-172^{\circ}$, erstarrt bei der Abkühlung und schmilzt wieder bei $25-26^{\circ}$. Geschmolzen kann er Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, ohne wieder zu erstarren; bei Berührung mit einer Spur fester Substanz wird er dann sofort fest.

0.2215 g gaben	0.3535 g Kohlendioxyd und	0.0985 g Wasser.
	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Cl.SO_3.C_2H_5$
C	43.53	43.54 pCt.
H	4.94	4.08 »

Parabrombenzolsulfonsäureester.

Die Ester der Parabrombenzolsulfonsäure werden gleichfalls durch directe Einwirkung von Alkoholen auf das Sulfochlorid erhalten; die Ausbeute ist auch hier nur dann eine befriedigende, wenn man eine genügende Zeit bei niedriger Temperatur hat stehen lassen. Das Parabrombenzolsulfochlorid, $C_6H_4Br.SO_2Cl$, siedet unter ca. 15 mm bei 153° und erstarrt in der Vorlage zu einer tafligen Krystallmasse, die den angegebenen Schmp. 75° zeigt.

Mit Methylalkohol erhält man unschwer den Parabrombenzolsulfonsäuremethylester, $C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot CH_3$, der unter 15 mm vollkommen constant bei 176° siedet und schöne tafelförmige Krystalle, Schmp. 60° , bildet.

0.2450 g Substanz gaben 0.3025 g Kohlendioxyd und 0.0675 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot CH_3$
C	33.67	33.49 pCt.
H	3.06	2.79 »

Auflösen des Sulfochlorids in Aethylalkohol und achttägiges Stehenlassen dieser Lösung führt zum Parabrombenzolsulfonsäureäthylester, $C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$, der unter 15 mm bei $181-182^\circ$ ohne merkliche Veränderung destillirt und in der Vorlage zu grossen plattenförmigen Krystallen erstarrt, die bei 39.5° schmelzen. Durchweg besitzen mithin auch bei den Sulfonsäuren die Aethylester einen tieferen Schmelzpunkt als die Methylester.

0.3590 g Substanz gaben 0.47425 g Kohlendioxyd und 0.11825 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$
C	36.03	36.24 pCt.
H	3.66	3.39 »

Naphtalinsulfonsäureester.

Das β -Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$, lässt sich unter genügend vermindertem Druck völlig unverändert destilliren; unter 13 mm siedet es bei 201° . Der Schmelzpunkt des in der Vorlage erstarrten Körpers liegt bei $76-77^\circ$ und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol nicht mehr verändert.

In 3-4 Theilen Methylalkohol löst sich das gepulverte Sulfochlorid bei gewöhnlicher Temperatur langsam auf, und wenn man nach mehrtägigem Stehen diese Lösung in Wasser giesst, erhält man eine Ausscheidung von β -Naphtalinsulfonsäuremethylester, $C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Derselbe schmilzt, nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator, bei $53-54^\circ$ und siedet unter 15 mm ohne Zersetzung bei $224-225^\circ$.

0.19425 g gaben bei der Verbrennung 0.4235 g Kohlendioxyd und 0.08375 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für β - $C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$
C	59.45	59.46 pCt.
H	4.78	4.50 »

Der β -Naphtalinsulfonsäureäthylester, $C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt in der Kälte und schmilzt dann wieder gegen $11-12^\circ$.

0.2005 g gaben 0.4505 g Kohlendioxyd und 0.10025 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$
C	61.27	61.02 pCt.
H	5.55	5.08 »

Während für das α -Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 Cl$, nur angegeben wird, dasselbe siede nicht unzersetzt, fanden wir, dass dieser Körper bei der Destillation unter genügend verringertem Druck nur ganz unmerklich angegriffen wird und sich daher auf diesem Wege, besonders wenn man zuletzt noch eine Krystallisation aus Benzol ausführt, sehr wohl reinigen oder bearbeiten lässt. Unter 13 mm siedet α -Naphtalinsulfochlorid bei $194 - 195^\circ$, kann man unter noch tieferen Drucken destilliren, so ist das noch vorzuziehen.

Stellt man α -Naphtalinsulfochlorid mit dem mehrfachen Gewicht Methylalkohol zusammen, dann erfolgt bei Zimmertemperatur zunächst Lösung und hierauf in kühlen Räumen die Wiederausscheidung einer Krystallisation. Nur durch Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen gereinigt, schmelzen diese Krystalle bei ca. 75° und sieden unter 15 mm bei 214° ; dem Resultat einer Verbrennung zufolge liegt α -Naphtalinsulfonsäuremethylester, $C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$, vor.

0.1250 g gaben 0.3315 g Kohlendioxyd und 0.06625 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$
C	59.48	59.46 pCt.
H	4.84	4.50 »

Die weitere Fortsetzung dieser Untersuchungen, die wir nach anderen Richtungen bereits seit einiger Zeit gefördert haben und die sich natürlich nicht bloss, wie die vorliegende Mittheilung, auf die Darstellung von Sulfonsäureestern nach der angegebenen oder anderen Methoden, sowie auf deren allgemeine Charakterisirung beschränken, vielmehr auch auf ein eingehenderes Studium dieser Ester zu erstrecken haben, behalten wir uns hiermit ausdrücklich vor.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.