

527. F. Krafft und A. Roos: Ueber Sulfonsäureester. II.

(Eingegangen am 22. November.)

Das Verhalten der Sulfonsäurealkylester gegen Alkohole in der Wärme ist ein ganz eigenthümliches und erscheint von besonderem Interesse, da man nur bei dessen Kenntniss die Gewinnung solcher Ester mit einiger Sicherheit in der Hand hat.

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ über Sulfonsäurealkylester haben wir dargelegt, dass man, entgegen älteren Angaben, diese Substanzen ganz allgemein und leicht erhält »durch Auflösen von Sulfochloriden 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 hat man hierbei möglichst zu vermeiden.« Hierzu ist weiter zu bemerken, dass auch beim Erwärmen der Sulfochloride mit den ersten Gliedern der Methylalkoholreihe im Ueberschuss ebenfalls ganz allgemein Umsetzung erfolgt; wenn indessen genügend lange oder hoch erhitzt wurde, enthält das Product ausnahmslos keine Sulfonsäureester mehr, sondern nur freie Sulfosäuren.

Einwirkung von Methylalkohol auf β -Naphtalinsulfochlorid in der Wärme.

Durch mehrtägiges Stehen mit Methylalkohol in der Kälte geht nach unseren früheren Angaben das β -Naphtalinsulfochlorid in den β -Naphtalinsulfonsäuremethylester über, den man durch Eingiessen der Lösung in Wasser sofort annähernd rein (vom Schmelzpunkt 54°) gewinnen kann. Anders wirken dagegen die beiden erstgenannten Substanzen in der Wärme auf einander ein. In Einschmelzröhren wurden je 5 g β -Naphtalinsulfochlorid und 4 g Methylalkohol während mehrerer Stunden auf 110 — 120° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren, in denen starker Druck war, und dem Verjagen des Methylalkohols durch gelindes Erwärmen im Vacuum schied sich im Vacuum-exsiccator ein kaum gefärbter, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt circa 123° aus. Derselbe wurde nicht nur von Alkohol ausserordentlich leicht aufgenommen, sondern löste sich auch in Wasser sehr reichlich und mit stark saurer Reaction. Diese Lösung zersetzte Carbonate mit Leichtigkeit. Dagegen war der Körper auch im Vacuum nicht destillirbar, sondern erlitt beim stärkeren Erhitzen alsbald tiefgehende Zersetzung. Bei näherem Zusehen ergab sich bald die Identität dieses Products mit β -Naphtalinsulfosäure.

Eine Analyse, welche mit dem stets vor Feuchtigkeit geschützten und im gewöhnlichen Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrockneten,

¹⁾ Diese Berichte 25, 2255.

hygroskopischen Präparate sorgfältig ausgeführt wurde, lieferte Zahlen, die gut auf die Formel $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ stimmen.

Analyse: Ber. für $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$
 Procente: C 53.09, H 4.43.
 Gef. » » 53.15, » 4.75.

Die Wasserbestimmung dieses Hydrats geschah durch 10- bis 12stündiges Erwärmen im heizbaren Vacuum (15 mm), auf 80—85°.

Analyse: Ber. für Austritt von H_2O aus $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
 Procente: 7.96.

Wasserverlust: Gef. » 8.06 und 7.94.

Während der Schmelzpunkt der im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure bei 124 bis 125° gefunden wurde (derselbe ist wegen Wasseraustritts nur annähernd bestimmbar), schmolz die wasserfreie Säure $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ schon bei 100—102°.

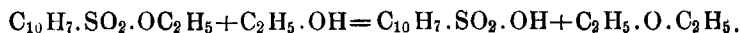
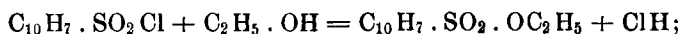
Das Baryumsalz verlor in der Wärme 3.35 pCt. Wasser und enthielt 23.93 pCt. Baryum, während sich für $\beta\text{-(C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ein Wasserverlust von 3.16 pCt. und ein Baryumgehalt von 24.06 pCt. berechnet. Das Calciumsalz verlor bei 140° nichts von seinem Gewicht und enthielt 8.66 pCt. Calcium, während der Formel $(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ca}$ 8.79 pCt. Calcium entsprechen. Diese Befunde, ebenso die Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften beider Salze, stimmen mit den über die β -Naphtalinsulfonate vorliegenden Angaben überein. Somit geht das β -Naphtalinsulfochlorid beim Erhitzen mit Methylalkohol glatt in seine Sulfosäure über. Ein besonderer Versuch zeigte, dass dieselbe Umwandlung auch schon ohne Anwendung von Druck sich vollzieht; denn nach etwa zehnstündigem Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Methylalkohol auf 50° war das β -Naphtalinsulfochlorid ebenfalls so gut wie vollständig in die in Wasser lösliche, durch ihr Barytsalz leicht identificirbare Sulfosäure umgesetzt worden. Hieraus ergibt sich, dass bei der Darstellung eines Sulfonsäuremethylesters aus dem Sulfochlorid mittels des Alkohols schon die Anwendung solcher mässiger Wärmegrade für die Ausbeute sehr nachtheilig werden kann und dass man die Mischung oder Lösung von Sulfochlorid mit dem Alkohol zweckmässig in einem recht kühlen Raume stehen lässt.

Einwirkung von Aethylalkohol auf β Naphtalinsulfochlorid und β -Naphtalinsulfonsäureester in der Wärme.

Nach dem Obigen bekommt man aus denselben Materialien, einem Sulfochlorid mit Alkohol, sogar bei Innehaltung derselben Verhältnisse, in der Kälte den Sulfonsäureester, während in der Wärme die freie Sulfonsäure resultirt. Das nähere Studium dieser Beobachtungen hat nun gezeigt, dass diese je nach den wechselnden Temperatur-

bedingungen abweichenden Versuchsergebnisse auf dem Stattfinden von zwei nach einander verlaufenden Reactionsphasen beruhen: dass nämlich der Sulfonsäureester stets als erstes Product entsteht und hierauf aus ihm durch Einwirkung von überschüssigem Alkohol die freie Sulfosäure neben einem Alkyläther gebildet wird. Einige mit Aethylalkohol — der zu bequemer fassbaren Producten, wie der Holzgeist führt — angestellte Versuche bestätigen diese Auffassung.

Zunächst wurden 10 g β -Naphtalinsulfochlorid mit 30 g Aethylalkohol mehrere Stunden auf $130-135^{\circ}$ erhitzt, worauf kein merklicher Druck im Rohr sich zeigte. Ueber der auch hier wiederum gebildeten, dunkel gefärbten Sulfosäure befand sich indessen eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Nachdem der ganze Röhreninhalt in einen Destillirkolben gebracht worden war, ging schon bei gelindem Erwärmen eine Flüssigkeit genau bei 35° über, die sich als reiner Aethyläther erwies. Im Wesentlichen war der Process nach den beiden folgenden Gleichungen verlaufen:

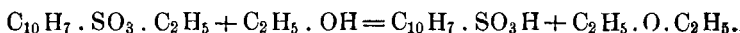
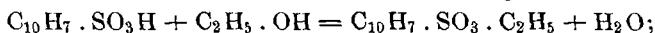


Da jedoch der nach der ersten Gleichung frei werdende Chlorwasserstoff — welcher die Bildung von Chloräthyl veranlasst, das bei einem weiteren Versuch im offenen Gefäss leicht zu beobachten war — die Ursache der Aetherbildung hätte sein können, wurde die Richtigkeit der zweiten Gleichung durch einen besonderen Versuch geprüft. Auf die bereits früher beschriebene Art gewonnener β -Naphtalinsulfosäureäthylester wurde mit überschüssigem Alkohol im Einschmelzrohr auf 160° erhitzt. Hierbei bildete sich in der That Aethyläther in reichlicher Menge, das zurückbleibende Product war vollständig in Wasser löslich und erwies sich als freie Naphtalinsulfosäure. Somit zerlegt der Alkohol zweifellos den Naphtalinsulfosäureäthylester nach der letzten der vorstehend angegebenen Gleichungen.

Jedoch erklärte diese Gleichung noch nicht den »Wassergehalt« der gebildeten β -Naphtalinsulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, wie derselbe im ganz analogen Falle mit Methylalkohol oben analytisch nachgewiesen worden ist; ebensowenig aber liess dieser Wassergehalt sich unter den beobachteten Vorsichtsmaassregeln bei der Arbeit auf die Hygroskopicität der Sulfosäure zurückführen. Dieser Umstand legte nun die weitere Vermuthung nahe, dass die in erster Linie gebildete, krystallwasserfreie Sulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, noch weiter wasserentziehend und mithin zugleich ätherbildend auf den Alkohol eingewirkt haben müsse.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden nunmehr 8.36 g im heizbaren Vacuum getrockneter wasserfreier Sulfosäure, β - $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$,

zusammen mit 2 Molekülen = 5 g Aethylalkohol während 6 Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Bei der Erwärmung des Reactionproducts im Fractionirkolben war auch hier das Resultat eine Flüssigkeit, die bei 35° destillirte und an ihren Eigenschaften mit Sicherheit als Aethyläther erkannt wurde. Zahlreiche, seitdem durch den Einen von uns (F. K.) mit Sulfosäuren ausgeführte Versuche lassen nicht den geringsten Zweifel daran, dass die Sulfosäure in diesem Falle nach Art der Schwefelsäure ätherificirend auf den Alkohol eingewirkt hatte, und dass die Aetherbildung das Ergebniss eines in zwei Phasen verlaufenden Processes war, im Sinne der Gleichungen:



Einwirkung von Aethylalkohol auf Benzolsulfochlorid und Benzolsulfosäureäthylester in der Wärme.

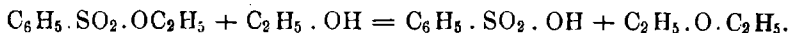
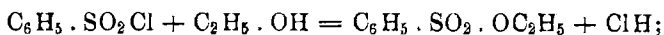
Um festzustellen, dass das Verhalten der Naphtalinsulfonsäureester gegen Alkohole den Sulfonsäureestern allgemeiner zukomme, wurden weiterhin einige Versuche mit dem Chlorid und dem Ester der Benzolsulfosäure ausgeführt. Zuvörderst sei daran erinnert, dass nach unseren früheren Angaben auch das Benzolsulfochlorid mit Alkoholen in der Kälte bei mehrtägigem Stehenlassen ziemlich glatt die entsprechenden Ester liefert.

Benzolsulfochlorid (5 g) und Methylalkohol (0.86 g) wurden im Verhältniss gleicher Moleküle unter Druck während mehrerer Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten der Einschmelzröhre entwich bei deren Oeffnen ein brennbares Gas, das theilweise aus Chlormethyl bestand. Der Röhreninhalt war in Wasser nicht vollständig löslich und enthielt noch unzersetztes Sulfochlorid. Nach längerem Stehen des gelösten Theils der Reactionsmasse im Exsiccator krystallisirte in der Kälte Benzolsulfosäure aus, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen $42 - 47^{\circ}$ lag.

Bringt man einen Ueberschuss von Methylalkohol oder auch viel Aethylalkohol zur Anwendung, so geht übrigens das Benzolsulfochlorid schon unter gewöhnlichem Druck nach mehrstündigem Erwärmen vollständig in Benzolsulfosäure über; mit Aethylalkohol entstand reichlich Aether, und als Nebenproduct wurde auch Chloräthyl beobachtet.

Der gebildete Aether verdankte auch hier seine Entstehung wesentlich der Zerlegung von Benzolsulfosäureäthylester, als intermediärem Zwischenproduct, durch Alkohol in der Wärme. Dieses ergibt sich aus Folgendem: 5 g des rein dargestellten Esters wurden mit 5 g Aethylalkohol im Einschmelzrohr während etwa 6 Stunden auf 150° erhitzt. Es fanden sich dann in der Einschmelzröhre zwei Schichten, deren obere leicht mit Aethyläther zu identificiren war, während die untere aus Benzolsulfosäure bestand.

Die Versuche zeigen also, dass auch das Benzolsulfochlorid durch Aethylalkohol in der Wärme, im Sinne der beiden nachfolgenden Gleichungen, in Benzolsulfosäure übergeführt wird:



Schliesslich mag noch betont werden, dass der vorstehend festgestellte Mechanismus der Umwandlung von Sulfochloriden in die Sulfosäuren, beim Erhitzen mit Alkoholen, keineswegs selbstverständlich ist. Vielmehr könnte z. B. die oberflächliche Betrachtung des Versuchs, wie er zuerst mit β -Naphtalinsulfochlorid und Methylalkohol angestellt wurde, und wobei sich neben Naphtalinsulfosäure beim Öffnen des Einschmelzrohrs das leicht kenntliche Methylchlorid (zunächst unter Nichtbeachtung des hierbei gleichfalls entstehenden Dimethyläthers) hatte wahrnehmen lassen — sehr leicht zur Aufstellung der nachfolgenden, freilich unrichtigen Gleichung für den Reactionsverlauf verleiten:



Es wurde dagegen oben bereits angedeutet, dass Chlormethyl, Chloräthyl u. s. f. nur secundäre Nebenproducte sind (aus den Alkoholen und der freiwerdenden Salzsäure, die bei der Darstellung von Sulfonsäurealkylestern aus Sulfochloriden in der Kälte leicht als freie Säure zu beobachten ist). Zudem würde diese letzte Gleichung ausser Stande sein, die Entstehung der krystallwasserhaltigen Sulfosäure in ungezwungener Weise zu deuten.

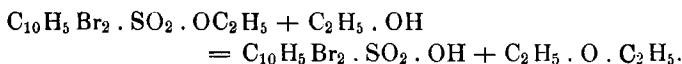
Einwirkung von Alkohol auf 1,4-Dibromnaphtalinsulfochlorid in der Wärme.

Eine Reihe von Beobachtungen, völlig analog den bei Benzol- und Naphtalinsulfosäure gemachten, deren Aufzählung deshalb hier zu weit führen würde, berechtigt uns zu dem Schlusse, dass alle Sulfochloride gegen die Anfangsglieder der Holzgeistreihe ein übereinstimmendes Verhalten zeigen. Selbstverständlich hängen sowohl die Umwandlung des Sulfochlorids in den Sulfonsäureester, wie auch diejenige der letzteren in die freien Sulfosäuren von der Reactionsfähigkeit der Sulfochloride und der Alkohole ab: und demnach werden in einzelnen Fällen die Sulfonsäureester beständiger und leichter zugänglich sein, wie in anderen.

In diesem Sinne von Interesse sind Beobachtungen Armstrong's und Rossiter's über die Darstellbarkeit einiger Dibromnaphtalinsulfonsäureester (diese Berichte 25, Ref. 749). Mit Rücksicht auf unsere obige verallgemeinernde Schlussfolgerung schien es uns indessen zweckmässig, in einem der von den Genannten untersuchten Fälle noch besonders zu erweisen, dass beim Erwärmen von Sulfochloriden

mit Alkoholen nicht nur mitunter die Sulfonsäureester, mitunter aber durch »vollkommene Verseifung des Sulfochlorids« nur die freien Sulfosäuren entstehen: sondern dass auch bei den Dibromnaphtalinsulfochloriden stets die beiden von uns zuverlässig ermittelten Reactionsphasen, als successive stattfindend, beobachtet werden können.

1,4-Dibromnaphtalin vom Schmp. 82—83° wurde in das bei 120° schmelzende 1,4-Dibromnaphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_2Cl$, übergeführt. Nach der vorliegenden Angabe zeichnet sich dieses durch die schnelle und glatte Art aus, in welcher es durch Kochen mit wasserfreiem Alkohol in den Sulfonsäureäthylester übergeht. Wir können zwar vollkommen bestätigen, dass die erwäbnte Umsetzung sehr leicht gelingt, allein bei mehreren Versuchen ist es uns niemals geglückt, die Ueberführung des Sulfochlorids in den Ester in der Wärme so zu bewerkstelligen, dass dabei nicht schon kleinere oder grössere Mengen des Esters durch weitergehende Einwirkung des Alkohols in die Sulfosäure umgewandelt worden wären. Setzt man das Erhitzen von 1,4-Dibromnaphtalinsulfochlorid und überschüssigem Alkohol auf dem Wasserbade überhaupt eine gewisse, gar nicht sehr lange Zeit fort, dann erhält man auch hier gar keinen Ester mehr, sondern nur die wasserlösliche Sulfosäure. Die aus dem Sulfochlorid freigewordene Salzsäure spielt bei dieser Zersetzung des zunächst entstandenen Esters keine wesentliche Rolle; denn wenn man den rein dargestellten 1,4-Dibromnaphtalinsulfonsäureester vom Schmelzpunkt 156—157° mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr erhitzt, zerfällt er, wie der Versuch uns zeigte, vollständig in Sulfosäure und den leicht zu identificirenden Aethyläther, nach der Gleichung:



Sowohl die direct beim Erwärmen von 1,4-Dibromnaphtalinsulfochlorid mit Alkohol erhaltene, gut krystallisirende Dibromnaphtalinsulfosäure, wie auch die beim Erhitzen des gereinigten Dibromnaphtalinsulfonsäureesters mit Alkohol im Rohr entstandene, wurden zur Identificirung in die Barytsalze übergeführt, die aus sehr viel heissem Wasser in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln anschossen.

In einem Falle verlor das lufttrockene Barytsalz bei 110° 4.26 pCt. Wasser und enthielt sodann 15.64 pCt. Baryum; im anderen Falle betrug der Wasserverlust 4.13 pCt., und das trockene Salz enthielt 15.4 pCt. Baryum. Für $(C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ berechnen sich 3.99 pCt. Wasser und für das wasserfreie Salz 15.8 pCt. Baryum.

Das 1,4-Dibromnaphtalinsulfochlorid verhält sich gegen Alkohol somit genau wie alle übrigen von uns untersuchten Sulfochloride. —

Die Zersetzbarkeit der Sulfonsäurealkylester durch Alkohole in der Wärme unterscheidet diese ganze Körperklasse scharf von den

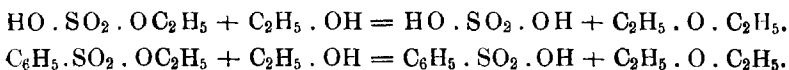
gegen Alkohole höchst beständigen Carbonsäureestern. Wenn die Alkylester der Sulfonsäuren, trotz ihrer guten Eigenschaften, vor unserer früheren ersten Mittheilung sehr schwer zugänglich und daher nahezu unbekannt gewesen sind, so lag dies eben daran, dass ihr eigenartiges Verhalten gegen Alkohole und die hieraus sich ergebenden Vorsichtsmaassregeln bei der Darstellung nicht früher richtig erkannt wurden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

528. F. Krafft: Ueber ein Verfahren zur Darstellung des Aethyläthers und seiner Homologen vermittelt aromatischer Sulfosäuren.

(Eingegangen am 26. November.)

Wie die in der vorstehenden Mittheilung von mir und A. Roos beschriebenen Versuche zeigen, herrscht zwischen den Sulfonsäurealkylestern und der Methyl- oder Aethylschwefelsäure in Bezug auf das Verhalten zu Alkoholen in der Wärme eine vollständige Uebereinstimmung. Was Williamson 1851 durch seine schönen Arbeiten zur Aufklärung des Aetherbildungsprocesses für die genannten esterartigen Verbindungen der Schwefelsäure erwiesen hat, gilt auch für die Sulfonsäurealkylester: sie zerfallen ganz so wie die Alkylschwefelsäuren beim Erwärmen mit Alkoholen unter Aetherbildung. Somit hat man die beiden sehr ähnlichen Gleichungen:



Diese Thatsache und eine nähere Bekanntschaft mit dem Verhalten der theilweise sehr leicht in genügender Reinheit zugänglichen Sulfosäuren brachten mich auf den Gedanken, dass sich der althergebrachten Darstellungsweise des Aethyläthers eine neue, vielleicht gleichwerthige werde anreihen lassen, wenn man die Schwefelsäure durch Sulfosäuren ersetzt.

Obwohl schon seit geraumer Zeit der Process der Aetherbereitung vermittelt der jetzt äusserst billigen Schwefelsäure als nicht mehr verbesserungsfähig betrachtet wird, veranlassten mich doch die folgenden Ueberlegungen, im engen Anschluss an die in der vorangehenden Mittheilung erwähnten Thatsachen, die Ausarbeitung eines neuen, womöglich auch im Grossen verwendbaren Aetherdarstellungsprocesses zu unternehmen. Bekanntlich zerfällt die Schwefelsäure in Gegenwart oxydirbarer Substanzen, also auch des Alkohols, verhältnissmässig