

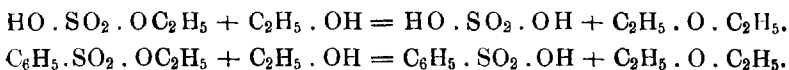
gegen Alkohole höchst beständigen Carbonsäureestern. Wenn die Alkylester der Sulfonsäuren, trotz ihrer guten Eigenschaften, vor unserer früheren ersten Mittheilung sehr schwer zugänglich und daher nahezu unbekannt gewesen sind, so lag dies eben daran, dass ihr eigenartiges Verhalten gegen Alkohole und 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:



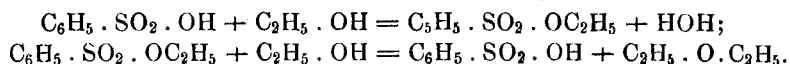
Diese Thatsache und eine nähere Bekanntschaft mit dem Verhalten der theilweise sehr leicht in genügender Reinheit zugänglichen Sulfosäuren brachten mich auf den Gedanken, dass sich der althergebrachten Darstellungsweise des Aethyläthers eine neue, vielleicht gleichwerthige werde anreihen lassen, wenn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

leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd; in den Sulfosäuren, wie $C_6H_5 \cdot SO_3H$, ist dagegen die leichtbewegliche und für die Aetherbildung, wie die obigen Gleichungen zeigen, entbehrliche Hydroxylgruppe der Schwefelsäure $HO \cdot SO_3H$ durch ein meist sehr beständiges und an die Sulfogruppe festgebundenes negatives Radical, wie Phenyl, β -Naphthyl u. s. f., ersetzt: in Folge dessen besitzen die Sulfosäuren bei der Reactionstemperatur eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit den Alkoholen gegenüber und diese letzteren werden deshalb nur ätherificirt, aber nicht im geringsten oxydirt. Ferner hält die Schwefelsäure das Wasser auch in der Wärme noch recht energisch zurück, was anfangs freilich keinen Nachtheil bringt, jedoch schon sehr bald eine Verdünnung herbeiführt, die zur Unterbrechung des Processes oder zum Ersatz der Säure zwingt, ehe noch ein bedeutendes Vielfaches an Alkohol durch die angewandte Menge der Schwefelsäure oder Aethylschwefelsäure hindurchgegangen ist; bei ähnlichen Temperaturen sind zwar die Sulfosäuren für den Aetherificirungsprocess noch sehr leistungsfähig, geben jedoch das Wasser wesentlich leichter wieder ab, wie die Schwefelsäure.

Aus meinen Versuchen ergibt sich in der That, dass die Gewinnung des Aethers und seiner Homologen aus Alkoholen vermittelt Sulfosäuren sehr wohl in offenen Gefässen und in beliebigem Maassstabe, namentlich aber in äusserst continuirlicher Weise ausführbar ist. Man kann eine fast unbegrenzte Zeit hindurch zu einer auf geeignete Temperatur erhitzten Sulfosäure den Alkohol zufließen lassen, und erhält hierbei ein Destillat von Aether neben Wasser und dem noch unzersetzten Alkohol, während die Sulfosäure immer wieder regenerirt und gleichzeitig hinreichend entwässert wird.

Bei Anwendung beispielsweise von Benzolsulfosäure vollzieht die Aetherbildung sich dann in den beiden nachfolgenden Phasen:



Die Richtigkeit dieser beiden Gleichungen ergibt sich aus Folgendem. Lässt man zu erhitzter Benzolsulfosäure Alkohol zufließen und unterbricht den Process, nachdem er eine Zeitlang fortgeführt wurde, so gelingt es leicht, durch Eingiessen der erkalteten, dickflüssigen Reactionsmasse in Wasser den Benzolsulfosäureester, als wenig lösliches schweres Oel, das an seinem Siedepunkt (156^0 unter 15 mm) leicht zu erkennen ist, abzuscheiden; dass aber dieser Ester durch den überschüssigen Alkohol im Sinne der zweiten Gleichung unter Aetherbildung wieder zerlegt wird und somit das Zwischenproduct des vorliegenden Aetherificirungsvorganges ist, ergibt sich bereits aus dem in der vorhergehenden Mittheilung Gesagten.

Zur Ausführung des Processes lassen sich, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe, Benzolsulfosäure, Benzoldisulfo-

säure, *p*-Toluolsulfosäure, β -Naphtalinsulfosäure und alle anderen, durch ihre Beständigkeit und sonstigen Eigenschaften hierzu geeigneten Sulfosäuren, oder deren Ester, verwenden.

Als Laboratoriumsversuch oder zu Demonstrationszwecken kann man die Darstellung des Aethyläthers aus Alkohol vermittelt Sulfosäuren ohne Weiteres in einem Apparat ausführen, wie er für den Schwefelsäureprocess gewöhnlich benutzt wird. Will man jedoch auch schon mit kleinen Mengen, etwa mit 80 — 120 g einer Sulfosäure in möglichst hoher Schicht arbeiten, so eignet sich als Reaktionsgefäss sehr wohl ein starkwandiger, etwa 25 — 30 cm hoher und 5 cm breiter Reagenzcyylinder. Auf diesen wird, nachdem man die Sulfosäure hineingegeben hat, ein dreifach durchbohrter Korkstopfen festgebunden. Zu der geschmolzenen und auf etwa 135 — 145° erhitzten Sulfosäure lässt man den Alkohol mit Hilfe eines Systems von zwei übereinander gestellten Tropftrichtern zufließen: die Röhre des oberen, als Reservoir für den Weingeist dienenden Trichters ist in die Gefässöffnung des unteren vermittelt eines Korks luftdicht eingesetzt und das Ablaufrohr dieses unteren Trichters durch den festgebundenen Korkstopfen hindurch bis auf etwa 1 cm Entfernung zum Boden des Reaktionscyinders hinabgeführt. Man kann derart den Alkoholzufluss bei dessen Passiren durch das Gefäss des unteren Tropftrichters fortwährend controliren und vermeidet zugleich Stauungen, besonders wenn man dafür gesorgt hat, dass die in eine Spitze ausgezogene Ablaufröhre des oberen Tropftrichters von Anfang an vollständig mit Weingeist gefüllt ist. Durch die zweite Durchbohrung des auf den Reagenzcyylinder festgebundenen Korks wird ein Thermometer in die siedende Mischung eingetaucht, und in die dritte Korköffnung setzt man das zur Condensationsvorrichtung gehende Dampfableitungsrohr ein. In der Vorlage sammeln sich bei Ausführung des Versuchs Aethyläther und Wasser, neben wenig unzersetztem Alkohol an und können dann leicht von einander getrennt werden. Der obere Trichter lässt sich natürlich durch ein grösseres Reservoir ersetzen.

Eine Mischung von fuselfreiem Alkohol und Sulfosäure lässt sich wochenlang unter beständigem Alkoholzufluss im Sieden halten. Schon die anfängliche Beobachtung, dass die Benzolsulfosäure mehr wie das Hundertfache ihres Gewichtes von Aethylalkohol in Aethyläther überzuführen vermag, ohne hierdurch merklich alterirt zu werden, schien genügende Garantie für die Brauchbarkeit des durch meine Versuche mit A. Roos theoretisch vorbereiteten und durch meine weiteren Feststellungen als bequem ausführbar befundenen Verfahrens zu bieten ¹⁾.

Bei einzelnen Sulfosäuren hat man nur einen Verlust derselben, in Folge des langsamen Mitgerissenwerdens der betreffenden Sulfon-

¹⁾ Vgl. diese Berichte 26, Ref. 653.

säureester von den überhitzten Dämpfen, in geeigneter Weise vorzubeugen. Unter günstigen Bedingungen vermag man dann mit einer bestimmten Menge Sulfosäure sogar deren mehrtausendfaches Gewicht Alkohol in Aether überzuführen. Diese Thatsache, wonach man hier wohl den continuirlichsten aller künstlich hervorgerufenen chemischen Prozesse vor sich hat, lässt die anfänglichen Angaben für Sulfosäure nahezu verschwinden und lenkt die Aufmerksamkeit vor Allem auf die sofortige Reinheit der mittels Sulfosäure erzeugten Producte.

Als ein weiteres Beispiel für die gute condensirende Wirkung der Sulfosäuren sei daher noch die Darstellung des Methylpropyläthers, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, angeführt, den man bisher, nach älteren vergeblichen Versuchen, nur mit Hilfe von Jodmethyl und Natriumpropylat¹⁾, minder leicht noch aus Chlormethyläther und Zinkäthyl²⁾ hat herstellen können. Lässt man eine Mischung von Propylalkohol und Methylalkohol (von letzterem dem Gewichte nach etwas mehr als vom ersteren) zwei- bis dreimal durch eine mindestens sechs bis acht Centimeter hohe Schicht Sulfosäure, beispielsweise durch β -Naphtalinsulfosäure bei einer Temperatur von ca. 122 bis 126° der siedenden Mischung, hindurchgehen, dann sind die Alkohole ätherificirt. Die gut gekühlte Vorlage enthält Methylpropyläther in reichlicher Menge; daneben findet sich noch der höher siedende Dipropyläther vor, sowie ein in Lösung gebliebener Theil des gasförmigen Dimethyläthers. Bei der Fractionirung im Colonnenapparat geht der rohe Methylpropyläther sogleich bei 36—39° über und siedet nach dem Waschen und dem Trocknen mit Chlorcalcium und Natrium schon das zweite Mal innerhalb eines Grades, unter 752 mm bei 36.6 bis 37.4°. Das spec. Gew. dieses Präparats, dessen vollkommene Reinheit übrigens von ganz reinen Ausgangsmaterialien und einer möglichst niedrigen Reactionstemperatur abzuhängen scheint, war $D_0 = 0.7460$. Dobriner giebt für denselben Aether als Siedepunkt 38.9° und das Volumgewicht $D_0 = 0.7471$ an; Henry fand 41° und $D_{20} = 0.7381$; Chancel beobachtete zuerst für den Siedepunkt sogar 49—52°. Uebrigens bestätigte eine von Hrn. Dr. P. Eitner ausgeführte Verbrennung die Reinheit des vermittelt β -Naphtalinsulfosäure von mir gewonnenen Products, welches auch die richtige Dampfdichte zeigte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Procente: C 64.81, H 13.31.

Gef. » » 64.95, » 13.68.

Von dem isomeren Aethyläther unterscheidet sich der Methylpropyläther nicht nur in den schon angeführten, sondern auch in seinen übrigen Eigenschaften äusserst wenig; wie der Aethyläther, besitzt er eine mässige Löslichkeit im Wasser; sein Geruch ist, ganz

¹⁾ Dobriner, Ann. d. Chem. 243, 2.

²⁾ P. Henry, diese Berichte 24, Ref. 858.

wie derjenige des gewöhnlichen Aethers, angenehm ätherisch und erinnert nebenher noch schwach an Chloroform. Erwägt man die nunmehrige bequeme Darstellbarkeit des Methylpropyläthers, so kann nach dem soeben Mitgetheilten der Aethyläther seinen alten Ruf als eine der am leichtesten und sichersten erkennbaren Substanzen zunächst wenigstens nicht mehr aufrecht erhalten.

Mit Hilfe des »Sulfonsäureprocesses« lassen sich natürlich auch Dimethyl- und Dipropyläther bei Anwendung reiner Alkohole in einfachster Weise gewinnen.

Wenn reiner Holzgeist in eine auf etwa 140—150° erhitze Sulfosäure einfließt, dann entweicht der Methyläther in regelmässigem Strome. Aus Normalpropylalkohol konnte ebenso, bei einer zweckmässigen Reactionstemperatur von etwa 125°, Dipropyläther, $C_3H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$, in beliebiger Menge gewonnen werden; derselbe siedete bei 750 mm vollständig zwischen 89.5—90° und hatte bei 21.2° spec. Gew. 0.7448, während Zander für ein mittels Jodpropyl erhaltenes Präparat den Siedepunkt 90.7° (corr.) und die Dichte $D_{21.2} = 0.7443$ fand. Die Dampfdichte des Propyläthers, der aus dem Alkohol durch Benzolsulfosäure dargestellt worden war, führte zum Moleculargewicht 102.9, ber. 102; die Verbrennung ergab Procente C 70.76 und H 13.63, während der Formel $C_6H_{14}O$ 70.59 C und 13.72 H entsprechen. — Aus Isobutylalkohol kann man vermittelst Sulfosäuren den Isobutyläther, bei einer Reactionstemperatur von etwa 120°, bereiten, der sich bisher nur aus Isobutyljodid, nicht aber aus dem Alkohol mit Hilfe von Schwefelsäure erhalten liess.

Die vorstehenden Thatsachen zeigen, dass die Sulfosäuren neben anderen, schon lange bekannten und vielfach verwertheten Eigenschaften auch diejenige von höchst brauchbaren Condensationsmitteln für die Aetherdarstellung besitzen. Diese Wahrnehmung giebt Veranlassung zu einer Reihe von Fragen, deren Bearbeitung, mit der Weiterverfolgung des schon Mitgetheilten, vorbehalten bleibt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

529. P. Eitner: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 26. November.)

1. Acetonitril.

In der für das Benzonitril vor einiger Zeit angegebenen Weise¹⁾ liess ich auch auf vollkommen trockenes Acetonitril Schwefeltrioxyd einwirken. Während aber beim Benzonitril schon nach kurzer Zeit

¹⁾ Diese Berichte 25, 461 ff.