

215. Zoltán Földi: Darstellung von einigen Estern der Benzolsulfosäure.

[Mitteilung aus dem Wissenschaftl. Laborat. der Fabrik »Chinoïn« in Budapest.]

(Eingegangen am 11. Juni 1920.)

Da ich für Alkylierungszwecke größere Mengen von verschiedenen Benzolsulfosäure-estern benötigte, suchte ich einen bequemen Weg zu ihrer Darstellung, den ich in der Schotten-Baumannschen Methode fand. Das Stehenlassen des Sulfochlorids mit einem großen Überschuß des Alkohols¹⁾ führt nicht schnell zum Ziel, und die Methode von Erdmann²⁾, das Erwärmen des Sulfochlorids mit dem betreffenden Alkoholat, ist nicht immer brauchbar, nämlich in Fällen, wenn das Alkoholat selbst schwer zugänglich ist, wie bei den ungesättigten Alkoholen und den Halohydrinen. Auch die Anwendung tertiärer Basen³⁾ zur Esterifizierung bewährt sich nicht immer, da der entstandene Ester leicht mit der tertiären Base reagieren kann. Sehr befriedigende Ausbeuten erhält man dagegen, wenn man das Gemisch des Sulfochlorids mit dem betreffenden Alkohol unter Kühlung und Schütteln mit 20–30-proz. Natronlauge portionsweise bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt. Dann wird einige Stunden auf der Maschine geschüttelt; die beiden Schichten werden, eventuell nach Wasserzusatz, getrennt, und schließlich wird die Esterschicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert.

Die Anwendung von Natronlauge ist auch zur Esterifizierung der Halohydrine brauchbar, was in Anbetracht der großen Reaktionsfähigkeit der Halohydrine gegen Alkalien nicht zu erwarten war.

Versuche.

Benzolsulfosäure-allylester, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$.

Man versetzt eine stark gekühlte Mischung von 1 Tl. Benzolsulfochlorid und 1 Tl. Allylalkohol unter starkem Schütteln tropfenweise mit konz. Natronlauge (20–30-proz.), bis die alkalische Reaktion auch nach längerem Schütteln bleibt. Wenn eine Probe des obenschwimmenden Öles noch Chlor enthält, wird das Gemisch so lange geschüttelt, bis das Öl vollständig chlorfrei ist. Nach Benzol- und Wasserzusatz trennt man die beiden Schichten. Nach Auswaschen und Trocknen werden das Benzol und der unveränderte Allylalkohol im Vakuum völlig abdestilliert, wobei die Temperatur des Wasserbades nicht über 35–40° steigen darf, da sonst der zurückgebliebene

¹⁾ Krafft und Roos, B. 25, 2255 [1892].

²⁾ A. 246, 245 [1894].

³⁾ Ferns und Lapworth, Soc. 101, 273 [1912].

Ester schwach bräunlich gefärbt wird. Der Ester bleibt als farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Öl zurück, das sich bei der Vakuum-Destillation (15 mm) fast explosionsartig zersetzt. Kleine Mengen (5 g) lassen sich trotzdem destillieren, anscheinend unter Zersetzung, da die Siedetemperatur allmählich von 150—170° (bei 10 mm) steigt und am Ende der Destillation Explosion eintritt. Eine Probe, im Reagensglas unter gewöhnlichem Druck erhitzt, zersetzt sich zwischen 160—170° sehr stürmisch unter starkem Schäumen und Verharzung. Da die Reinigung durch Destillation unmöglich war, wurde der Ester unmittelbar der Analyse unterworfen:

0.2340 g Sbst.: 0.2732 g BaSO₄ (nach Carius).

C₉H₁₀O₃S (198.19). Ber. S 16.18. Gef. S 16.04.

Verseifungszahl: ber. 233.1, gef. 280.0.

Diese Analysenzahlen beweisen, daß der Ester auch ohne Destillation ziemlich rein ist. Spez. Gew.: $D_4^{15} = 1.166$. Erstarrt nicht im Kältegemisch, mischt sich in jedem Verhältnis mit den meisten organischen Lösungsmitteln, nicht mischbar mit Petroläther und Wasser.

Meines Wissens ist in der Literatur noch kein Sulfosäureester von ungesättigten Alkoholen der Reihe C_nH_{2n}O beschrieben. Sehr auffallend ist die Labilität, die der Benzolsulfosäure-allylester gegen Wärmeeinwirkung zeigt, im Gegensatz zu den Sulfosäureestern der gesättigten einfachen, aliphatischen Alkohole, die leicht im Vakuum destilliert werden können.

Benzolsulfosäure-β-chloräthylester, C₆H₅.SO₂.O.CH₂.CH₂.Cl.

Aus 80 g Glykol-chlorhydrin (1 Mol.) und 176 g Benzolsulfochlorid (1 Mol.) ebenso dargestellt wie der Allylester. Beim Destillieren im Vakuum (9 mm) geht der neue Ester scharf bei 184° (unkorr.) über. Ausbeute 150 g.

0.3444 g Sbst.: 0.2206 g AgCl, 0.3632 g BaSO₄ (nach Carius).

C₈H₉O₃SCl (220.63). Ber. Cl 16.07, S 14.53.

Gef. » 15.85, » 14.65.

Der Ester ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_4^{15} = 1.353$. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar.

Benzolsulfosäure-β-bromäthylester.

Dargestellt aus 62 g Glykol-bromhydrin (1 Mol.) und 88 g Benzolsulfochlorid (1 Mol.) wie zuvor. Bei der Destillation (20 mm) geht ein wenig Vorlauf über (unverändertes Bromhydrin und Benzolsulfo-

chlorid), dann destilliert der Ester scharf bei 192° (unkorr.). Ausbeute 65 g. Zur Analyse wurde noch einmal destilliert: Sdp.₁₆ = 185—187°.

0.2914 g Sbst.: 0.2090 g AgBr, 0.2598 g BaSO₄ (nach Carius).

C₈H₉O₃SBr (265.09). Ber. Br 30.15, S 12.09.

Gef. » 30.52, » 12.24.

Der Ester bildet ein farbloses, schwerflüssiges Öl, das in der Kältemischung nicht erstarrt. D₄¹⁵ = 1.575. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Benzolsulfosäure- β,β' -dichlor-*i*-propylester,



Aus 65 g Glycerin- α,α' -dichlorhydrin und 88 g Benzolsulfochlorid erhält man 55 g Ester, der bei der Destillation in der Vorlage erstarrt. Sdp.₂₀ = 200—205°. Aus Benzol krystallisiert der Ester sehr leicht in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 50°. Aus der benzolischen Mutterlauge fällt Petroläther den Ester krystallinisch aus.

0.3474 g Sbst.: 0.3682 g AgCl, 0.3040 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₃SCl₂ (269.11). Ber. Cl 26.36, S 11.92.

Gef. » 26.22, » 12.02.

Dieser Ester ist auffallend widerstandsfähig gegen Verseifung. Mit 30-proz. Natronlauge längere Zeit erhitzt, wird der Ester fast unverändert zurückgewonnen. Die schwere Verseifbarkeit ist eine Folge der schweren Esterifizierbarkeit, die der β,β' -Dichlor-isopropylalkohol gegen Benzolsulfochlorid zeigt. Dieses Verhalten kann den dem Hydroxyl benachbarten beiden Chloratomen, die eine sterische Hinderung ausüben, zugeschrieben werden.

Dieses merkwürdige Verhalten zeigt sich auch in den folgenden Versuchen: Da die Sulfosäureester der Halohydrine eigentlich zwei oder mehrere Esterbindungen enthalten — die der Sulfosäure und die der Haloidsäure —, so war es nicht ohne Interesse zu erfahren, wie sich die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Esterbindungen zu einander verhalten würden. Dazu habe ich den folgenden einfachen Weg gewählt: 1.0918 g Benzolsulfosäure- β -chloräthylester wurden mit 40.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Natronlauge in einem Kolben mit angeschliffenem Kühler im Wasserbad 1 Stde. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in aliquoten Teilen die unverbrauchte Lauge zurücktitriert und das ionisierte Chlor nach Volhard bestimmt. Unverändert waren 0 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, zur Abspaltung von Chlor wurden 8.2 ccm verbraucht, die Differenz, 32.1 ccm, wurde also zur Verseifung der Sulfosäureester-Bindung verbraucht. Wenn wir annehmen, daß die Verseifungsprodukte — Glykolchlorhydrin und Benzolsulfosäure-

β -oxyäthylester — nicht weiter hydrolysiert werden, so wird die Sulfosäureester-Bindung bei ungefähr 80° etwa 3.9-mal schneller verseift als die Salzsäureester-Bindung.

Als ich dagegen denselben Versuch mit dem Benzolsulfosäure- β, β' -dichlor-*i*-propylester anstellte, fand ich Folgendes: 0.7352 g Substanz wurden mit 27.9 ccm n_{10} -alkoholischer Natronlauge verseift. Unverändert blieben 2.5 ccm n_{10} -Lauge, 19.5 ccm wurden zur Abspaltung von Chlor und 5.9 ccm zur Verseifung der Sulfosäureester-Bindung verbraucht; hieraus ergibt sich, daß jede der beiden Salzsäureester-Bindungen etwa 1.57-mal schneller verseifbar sind als die Sulfosäureester-Bindung.

Während also in dem Glykolchlorhydrin-ester die Benzolsulfogruppe fast viermal schneller abspaltbar ist als das Chlor, ist im Dichlorhydrin-ester das Chlor lockerer gebunden als die Benzolsulfogruppe. Dementsprechend ist zu erwarten, daß der Glykolchlorhydrin-ester zur Einführung der β -Chloräthylgruppe in phenolische Hydroxyle sehr geeignet, der β, β' -Dichlorhydrin-ester dagegen zu analogen Reaktionen unbrauchbar sein wird. Diese Erwartung fand sich in Versuchen bestätigt, über die ich in der folgenden Abhandlung berichte.

216. Zoltán Földi: Alkylierung von Phenolen mit Benzolsulfosäure-estern. Einige neue Morphin-äther.

[Mitteilung aus dem Wissenschaftl. Laborat. der Fabrik »Chinoin« in Budapest.]

(Eingegangen am 18. August 1920.)

Ullmann und Werner¹⁾ haben zuerst gezeigt, daß Arylsulfosäure-ester der aliphatischen Alkohole zur Einführung von Alkylgruppen in phenolische Hydroxyle geeignet sind, aber weiteres über Brauchbarkeit, Anwendungsgebiet und Ausführungsform dieser Reaktion ist in der Literatur nur spärlich zu finden. Bei eingehender Beschäftigung mit dieser Frage habe ich verschiedene Phenole mit Sulfosäure-estern in Reaktion gebracht um zu erfahren, welchen Einfluß die Substituenten der Phenole, wie auch die einzuführende Alkylgruppe des Sulfosäure-esters auf den Verlauf der Reaktion ausüben.

Die Reaktion kann auf verschiedene Arten ausgeführt werden:

1. Man löst das Phenol in Alkohol und stellt mittels Alkoholats das Alkaliphenolat dar. Diese alkoholische Phenolat-Lösung versetzt man dann

¹⁾ A. 327, 109 [1903].