

# Zur Kenntnis der aromatischen Esterschwefelsäuren

von

**Emil Czapek.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

E. Baumann<sup>1</sup> verdanken wir nicht nur die chemische Erforschung, sondern auch die erste Methode zum künstlichen Aufbau der physiologisch so wichtigen Phenylschwefelsäuren.

Durch Einwirkenlassen von Kaliumpyrosulfat auf wässrig-alkalische Phenollösungen hat dieser Forscher die Kaliumsalze der Esterschwefelsäuren des Phenols, zweier Kresole, der Dioxybenzole, des Pyrogallols und der Oxybenzoesäure erhalten.

Die richtigen Bedingungen zum Gelingen dieser Synthesen zu treffen, ist nicht immer leicht und das Anwendungsgebiet der Methode wird dadurch beschränkt, daß sie die Löslichkeit des verwendeten Phenolats in wässriger Lauge zur Voraussetzung hat. Auch sind die Ausbeuten, welche nach dem Baumann'schen Verfahren erhalten werden, meist sehr geringe.

Es hat offenbar aus diesen Gründen bisher nur eine sehr geringe Zahl von hierher gehörigen Untersuchungen<sup>2</sup> stattgefunden und auch eine zweite synthetische Methode, welche

<sup>1</sup> Berl. Ber., 9, 54 und 1715. — Zeitschr. f. physiol. Ch., 1, 60.

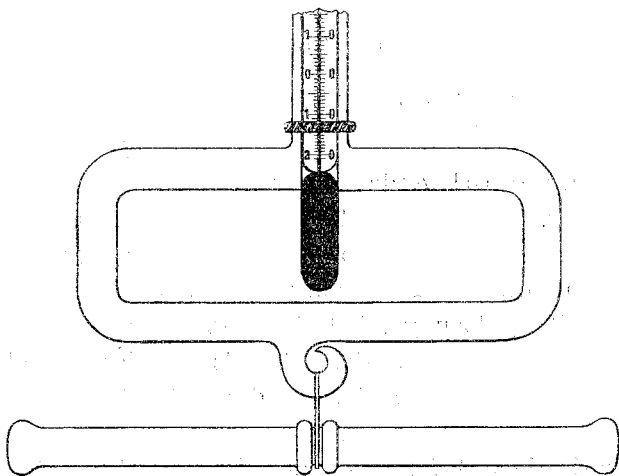
<sup>2</sup> Berl. Ber., 11, 1907.

Verley<sup>1</sup> für die industrielle Gewinnung des Vanillins ausgearbeitet hat, ist sonst nicht weiter verwendet worden.

Ich habe deshalb über Anregung von Prof. Dr. Hans Meyer das Studium der Reaktionen von Baumann und Verley nochmals aufgenommen und bin durch Modifikation des letzteren Verfahrens dazu gelangt, einen Weg ausfindig zu machen, auf dem wohl allgemein die aromatischen Esterschwefelsäuren leicht und in guten Ausbeuten erhalten werden können.

### Darstellung von phenylschwefelsaurem Kalium nach Baumann.

Die folgende Versuchsanordnung hat sich am besten bewährt.



100 g Phenol werden mit 60 Teilen Kaliumhydroxyd und 80 Teilen Wasser in ein starkwandiges Becherglas gebracht, welches in ein Gefäß mit Wasser eintaucht. In das Becherglas wird der in der Figur skizzierte Rührer, an dem das Thermometer befestigt ist, eingehängt und durch eine Turbine in Gang gesetzt.

Das Gemisch der Reagenzien, das sich ursprünglich sehr stark erhitzt hatte, wird auf 60 bis 63° abkühlen gelassen und

<sup>1</sup> Bull. d. Soc. Chim., 25, 49, sowie Orłowsky, Berl. Ber., 8, 322.

hierauf feingepulvertes Kaliumpyrosulfat in solchem Tempo einlaufen gelassen, daß die Temperatur nicht unter  $60^{\circ}$  fällt und nicht über höchstens  $70^{\circ}$  steigt.

Die Temperatur des Wasserbades wird auf zirka  $50^{\circ}$  gehalten.

Nachdem 125 Teile Pyrosulfat eingetragen sind, wird die Masse noch weitere 8 bis 10 Stunden unter stetem Turbinieren auf  $60$  bis  $70^{\circ}$  erhalten.

Dann wird erkalten gelassen und wiederholt mit 96prozentigem Alkohol ausgekocht, aus dem das phenylschwefelsaure Kalium in glänzenden Schuppen ausfällt, die alle von Baumann an der Substanz beobachteten Eigenschaften zeigen. Nur die leichte Zersetzlichkeit, welche das Salz an feuchter Luft besitzen soll, konnte nicht konstatiert werden. Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte Produkt lieferte die erwarteten Analysenwerte.

0·2412 g gaben nach Carius 0·2616 g Bariumsulfat.

0·2180 g lieferten, mit Schwefelsäure verascht, 0·0882 g Kaliumsulfat.

0·2605 g lieferten, mit Schwefelsäure verascht, 0·1077 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
S .....	14·9	—	—	15·1
K .....	—	18·2	18·6	18·5

Erhitzt man das phenylschwefelsaure Kalium vier Stunden lang im offenen Rohre mit der äquivalenten Menge benzoesauren Kaliums auf  $200$  bis  $250^{\circ}$  und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, so bleibt ein angenehm riechender Rückstand, der durch Ausschütteln mit Äther gesammelt wurde.

Die ätherische Lösung hinterließ eine krystallinisch erstarrende Masse, die aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert bei  $67$  bis  $69^{\circ}$  schmolz und sich mit **Benzoessäurephenylester** identifizieren ließ.

Das phenylschwefelsaure Salz verhält sich also ebenso, wie die aliphatischen Alkylschwefelsäuren.

Um die Baumann'sche Methode auch noch an einem anderen Beispiele zu erproben, habe ich das bisher unbekannte

### $\alpha$ -naphtylschwefelsaure Kalium

dargestellt.

Nachdem durch Vorversuche die günstigsten Reaktionsbedingungen ermittelt worden waren, wurde folgendermaßen vorgegangen.

150 Teile  $\alpha$ -Naphtol wurden in der geschilderten Weise mit 60 Teilen Kaliumhydroxyd, 125 Teilen Pyrosulfat und 80 bis 90 Teilen Wasser bei 40 bis 50° zur Reaktion gebracht. Dann wurde noch acht Stunden lang bei 40° digeriert.

Das  $\alpha$ -naphtylschwefelsaure Kalium bildet perlmutterglänzende, anscheinend rhombische Blättchen, schwer löslich im kalten, leicht in warmem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. In den organischen Lösungsmitteln ist es sonst unlöslich. Mineralsäuren spalten es sofort in Naphtol und Schwefelsäure. Es ist farb- und geruchlos und schmilzt bei 182°.

0·2187 g lieferten nach Carius 0·1992 g Bariumsulfat.

0·3880 g lieferten nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1243 g Kaliumsulfat.

0·3460 g lieferten nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1126 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
S .....	12·2	12·5	—	—
K .....	14·9	—	14·4	14·6

Die Verley'sche Methode beruht darauf, Chlorsulfonsäure auf das zu esterifizierende Phenol bei Gegenwart von Pyridin und unter Benutzung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel einwirken zu lassen.

Nach der publizierten Vorschrift und auch bei der Anwendung geänderter Reaktionsbedingungen gelang mir die Darstellung der gesuchten Derivate nach diesem Verfahren nur sehr schlecht. Meist trat vollkommene Verharzung ein oder waren die Ausbeuten ganz unbefriedigend.

Dagegen habe ich sehr gute Resultate erhalten, als ich die vorgeschriebene Pyridinmenge wesentlich vermehrte, an Stelle von Schwefelkohlenstoff Chloroform wählte und die Reaktionstemperatur herabsetzte.

Die Ausführung des Verfahrens wird aus den im Folgenden mitgeteilten Beispielen ersichtlich.

### Darstellung von phenylschwefelsaurem Kalium.

100 Teile in 500 Teilen Chloroform gelösten reinen Pyridins werden in einem geräumigen Kolben unter Rühren und gutem Kühlen langsam mit 60 Teilen Chlorsulfonsäure versetzt. Hierauf werden 50 Teile Phenol, in einer kleinen Menge Pyridin oder Chloroform gelöst, einfließen gelassen. Unter lebhaftem Bewegen der Mischung wartet man, bis sich die Hauptmenge des chlorschwefelsauren Pyridins gelöst hat, was ungefähr eine Viertelstunde dauert.

Dabei ist durch Kühlen dafür zu sorgen, daß die Temperatur nicht über  $45^{\circ}$  steigt. Nunmehr wird das Chloroform im Vakuum bei unter  $45^{\circ}$  liegender Temperatur abdestilliert.

Hierauf wird eine konzentrierte wässerige Lösung von 80 Teilen Kaliumhydroxyd eingetragen und das Pyridin im Vakuum abdestilliert.

Der so erhaltene Rückstand wird durch Extrahieren mit Petroläther von Verunreinigungen befreit und dann durch Lösen in siedendem Alkohol von den anorganischen Salzen befreit.

Das durch nochmaliges Umkrystallisieren in guter Ausbeute erhaltene Salz erwies sich durch seine Eigenschaften und die Analyse als reines phenylschwefelsaures Kalium.

0·2476 g gaben nach Carius 0·2762 g Bariumsulfat.

0·1932 g lieferten 0·0784 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
S .....	15·1	15·3	—
K .....	18·5	—	18·2

### Menthylschwefelsaures Kalium.

25 g Pyridin wurden in 125 g Chloroform gelöst und nach vorsichtigem Zusatze von 15 g Chlorsulfonsäure mit 20 g in Pyridin gelöstem Menthol versetzt.

Die Reaktion mußte durch Kühlen gemäßigt werden. Die Aufarbeitung geschah in der oben angegebenen Weise.

Das Kaliumsalz der Menthylschwefelsäure krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen, langen Nadeln, die schönen Seidenglanz besitzen. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Salz bei 190 bis 198°.

Es ist auch in kaltem Alkohol merklich, in heißem sehr leicht löslich. Es ist schwer löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform und Äther, sehr leicht auch in kaltem Wasser.

0·2485 g gaben nach Carius 0·2156 g Bariumsulfat.

0·3240 g lieferten 0·1012 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
S .....	11·7	11·9	—
K .....	14·3	—	14·0

### Bornylschwefelsaures Kalium.

Die Darstellung erfolgte ganz analog jener des menthylschwefelsauren Salzes.

Das Borneolderivat ist ebenfalls ungemein löslich in heißem Alkohol und krystallisiert aus konzentrierten Lösungen in perlmutterglänzenden Nadelchen, aus verdünnten in Blättchen aus.

In kaltem Wasser ist es etwas weniger löslich, als das Mentholderivat. Mineralsäuren zersetzen ebenfalls momentan.

0·2817 g gaben nach Carius 0·2327 g Bariumsulfat.

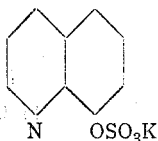
0·2490 g gaben nach Carius 0·2067 g Bariumsulfat.

0·3058 g lieferten 0·0968 g Kaliumsulfat.

0·3905 g lieferten 0·1235 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	IV
S.....	11·8	11·4	11·4	—	—
K.....	14·4	—	—	14·2	14·2

**8-Oxychinolinschwefelsaures Kalium.**

In die Chloroformlösung von 25 g Pyridin und 15 g Chlorsulfonsäure wurden innerhalb 15 Minuten 18·5 g 8-Oxychinolin mit der nötigen Vorsicht zur Reaktion gebracht. Dann wurde noch einige Zeit auf 25° erwärmt und in der üblichen Weise aufgearbeitet.

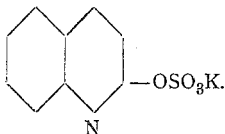
Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die sich zu großen Flocken zusammenballen. Es ist ungefähr so schwer in Alkohol löslich, wie das Derivat des Phenols.

0·2447 g gaben nach Carius 0·2066 g Bariumsulfat.

0·3578 g lieferten 0·1173 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
S .....	12·2	11·6	—
K .....	14·9	—	14·7

**Carbostyrilschwefelsaures Kalium.**

In gleicher Weise dargestellt, wie die isomere Substanz. Die Reaktion beanspruchte 25 Minuten.

Das Derivat besitzt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren schwache Gelbfärbung. Es besitzt ungefähr die Löslichkeitsverhältnisse des mentholschwefelsauren Salzes.

0·2960 g gaben nach Carius 0·2573 g Bariumsulfat.

0·3810 g lieferten 0·1245 g Kaliumsulfat.

0·2515 g lieferten 0·0824 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
S .....	12·2	11·9	—	—
K .....	14·9	—	14·7	14·7

Alle beschriebenen ätherschwefelsauren Salze geben mit Eisenchlorid keine Eisenchloridreaktion, lassen sich aber durch Erhitzen auf 150 bis 200° in die entsprechenden Sulfonsäuren überführen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und namentlich auf physiologisch wichtige Substanzen ausgedehnt werden.