Ueber sulfonirte Buttersäuren;

von

Julius Troeger und Robert Uhde.

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

R. Otto¹⁾ hat durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf halogensubstituirte Fettsäuren Sulfonderivate von der Essigsäure und der Propionsäure dargestellt und dieselben eingehender untersucht. Da derartige sulfonirte Verbindungen von den Buttersäuren noch nicht bekannt waren, so haben wir uns mit deren Darstellung befasst, indem wir bei der Darstellung der Sulfonderivate der Normalbuttersäure unser Augenmerk hauptsächlich darauf richteten, ob bei der Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf die halogensubstituirte Buttersäure zwei stereoisomere Verbindungen sich hierbei ergeben und isoliren lassen würden. Die Möglichkeit, dass man in diesem speciellen Falle zu zwei stereoisomeren Formen gelangen konnte, lag nahe, da in der halogensubstituirten und mithin auch in der sulfonirten Normalbuttersäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten ist und also Veranlassung zum Auftreten zweier räumlicher Isomeren geboten war. Zur Darstellung der sulfonirten Buttersäuren haben wir sulfinsaures Salz auf α -Bromnormalbuttersäureester und auf bromirten Isobuttersäureester einwirken lassen und dann die erhaltenen Ester verseift.

Aus den Säuren haben wir die Natriumsalze dargestellt. Bei den sulfonirten Normalbuttersäuren bilden dieselben Syrupe, während die Natriumsalze der sulfonirten Isobuttersäuren feste, meist gut krystallisirende Körper sind. Die Salze der sulfonirten Normalbuttersäuren erleiden schon sehr leicht Zerfall, und zwar tritt beim Erhitzen auf 110° bereits Sulfonspaltung ein. Die Salze der sulfonirten Isobuttersäure erweisen sich beständiger und erleiden erst beim Erhitzen im Rohr auf 170° Sulfonspaltung.

¹⁾ R. Otto, dies. Journ. [2] 40, 506.

Wir haben ferner die sulfonirten Säuren sowie auch die entsprechenden Ester gegen Brom geprüft und sind hierbei zu Bromsubstitutionsprodukten gelangt, von denen diejenigen der sulfonirten Normalbuttersäure schon beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure bromirte Sulfone liefern, während die Bromsubstitute der sulfonirten Isobuttersäuren durch Wasser keine Spaltung erfahren.

Zum Schluss haben wir schliesslich noch aus den sulfonirten Buttersäuren die Säurechloride dargestellt und sind hierbei zu wohl charakterisirten Körpern gelangt, deren Reinigung leicht gelang, während das bisher von R. Otto dargestellte Phenylsulfonacetylchlorid trotz der verschiedensten Bemühungen nicht analysenrein gewonnen werden konnte.

Im Nachstehenden findet sich das experimentelle Material der Arbeit kurz aufgeführt.

Sulfonirte Normalbuttersäuren.

Dieselben wurden gewonnen durch Einwirkung von sulfinsäuren Salzen auf die alkoholische Lösung von α -Bromnormalbuttersäureester und nachherige Verseifung der gebildeten Ester mit alkoholischer Kalilauge.

Um die sulfonirten Ester zu erhalten, wurden äquimolekulare Mengen von Brombuttersäureester und sulfinsäurem Salz ca. 30 Stunden lang in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die vom gebildeten Bromnatrium getrennte alkoholische Lösung wird dann vom grössten Theil des Alkohols durch Abdampfen befreit und durch Wasserzusatz der Ester abgeschieden.

Phenylsulfon-n-buttersäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{SO}_4$ $= \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Derselbe, nach obiger Methode dargestellt, scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung erst als Oel ab, das nach kurzem Stehen zu einem festen Körper erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet derselbe glasglänzende, prismatische Körner

vom Smp. 60° — 61° . Er ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1380 Grm. Substanz gaben 0,2845 Grm. CO_2 , entsprechend 0,07759 Grm. C = 56,23 % C und 0,0842 Grm. H_2O , entspr. 0,00935 Grm. H = 6,77 % H.

II. 0,1785 Grm. Substanz gaben 0,3675 Grm. CO_2 , entsprechend 0,10022 Grm. C = 56,14 % C und 0,1032 Grm. H_2O , entspr. 0,011416 Grm. H = 6,42 % H.

Berechnet auf die Formel

C = 56,25 %

H = 6,25 „

Gefunden:

I.

56,23 % C

6,77 „ H

II.

56,14 % C

6,42 „ H.

Phenylsulfon-n-buttersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{SO}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$. Diese Säure ist bereits in geringer Menge von R. Otto¹⁾ aus α -bromnormalbuttersaurem Natrium und benzolsulfonsaurem Natrium dargestellt worden, jedoch nicht eingehender untersucht. Wir haben dieselbe in grösserer Menge durch Verseifung des Esters mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten. Die Verseifung verläuft schnell und sehr glatt. Mineralsäure scheidet aus der Verseifungsflüssigkeit die freie Säure erst ölig ab. Die nach einigem Stehen erstarrende Säure lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Schmelzpt. 123° — 124° . Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,2271 Grm. Substanz gaben 0,4360 Grm. CO_2 , entsprechend 0,1190 Grm. C = 52,36 % C und 0,1065 Grm. H_2O , entspr. 0,0118 Grm. H = 5,19 % H.

II. 0,2069 Grm. Substanz gaben 0,3982 Grm. CO_2 , entsprechend 0,1086 Grm. C = 52,48 % C und 0,0962 Grm. H_2O , entspr. 0,0107 Grm. H = 5,17 % H.

Berechnet auf die Formel

C = 52,63 %

H = 5,26 „

Gefunden:

I.

52,36 % C

5,19 „ H

II.

52,48 % C

5,17 „ H.

Salze: Natriumsalz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COONa}$, wird als syrupartige Masse beim Neutralisiren der Säure mit Soda gewonnen. Kann auf dem Wasserbade nicht getrocknet werden; auf 110° erhitzt, spaltet es Kohlensäure ab.

¹⁾ R. Otto, Ber. 20, 996.

Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}SO_4)_2Ba$, aus der Säure durch Neutralisiren mit Barytwasser dargestellt. Dasselbe konnte nicht krystallinisch erhalten werden, sondern bildet eine glasartige Masse.

Analysen:

I. 0,4326 Grm. Substanz gaben 0,1722 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,010125 Grm. Ba = 23,40 % Ba.

II. 0,4335 Grm. Substanz gaben 0,1738 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,010219 Grm. Ba = 23,57 % Ba.

Berechnet für die Formel

23,2 % Ba

Gefunden:

I.

II.

23,40 %

23,57 % Ba.

Calciumsalz, $(C_{10}H_{11}SO_4)_2Ca$. Analog dem Baryumsalz dargestellt, bildet es eine glasartige, in Wasser lösliche Substanz.

Analysen:

I. 0,3202 Grm. Substanz gaben 0,0855 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 0,025149 Grm. Ca = 7,86 % Ca.

II. 0,3953 Grm. Substanz gaben 0,1053 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 0,03097 Grm. Ca = 7,83 % Ca.

Berechnet für die Formel

8,09 % Ca

Gefunden:

I.

II.

7,86 %

7,83 % Ca.

Silbersalz, $(C_{10}H_{11}SO_4)Ag$. Wird aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit Silbernitrat gewonnen. Bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt feine Blättchen.

Analysen:

I. 0,3722 Grm. Substanz gaben 0,1207 Grm. Ag = 32,43 % Ag.

II. 0,4261 Grm. Substanz gaben 0,1378 Grm. Ag = 32,34 % Ag.

Berechnet für die Formel

Gefunden:

32,24 % Ag

I.

II.

32,43 %

32,34 % Ag.

p-Tolylsulfon-n-buttersäureäthylester, $C_{13}H_{18}SO_4$ = $CH_3CH_2CH(SO_2C_7H_7)COOC_2H_5$. Wird durch 80stündiges Erhitzen von p-toluolsulfonsäurem Salz und Brombuttersäureester gewonnen. Der Ester scheidet sich nach vollendeter Reaction aus der alkoholischen Lösung zum Theil ab und zwar in Form feiner Nadelchen. Der nicht abgeschiedene Antheil des Esters lässt sich aus der eingengten alkoholischen Lösung durch Wasser ausfällen. Der Ester bildet in

324 Troeger u. Uhde: Ueber sulfonirte Buttersäuren.

reinem Zustande, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln vom Smp. 42° , ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1735 Grm. Substanz gaben 0,3665 Grm. CO_2 , entsprechend 0,099954 Grm. C = 57,61% C und 0,1070 Grm. H_2O , entspr. 0,01189 Grm. H = 6,85 % H.

II. 0,1868 Grm. Substanz gaben 0,3952 Grm. CO_2 , entsprechend 0,10778 Grm. C = 57,69 % C und 0,1144 Grm. H_2O , entspr. 0,01271 Grm. H = 6,80 % H.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{SO}_4$:

I.

II.

57,78 % C

57,62 %

57,69 % C

6,67 „ H

6,85 „

6,80 „ H.

p-Tolylsulfon-n-buttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{SO}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\text{COOH}$. Aus dem obigen Ester durch Verseifung gewonnen, bildet die Säure ein schwach gelb gefärbtes Oel, das selbst bei langtägigem Stehen in der Winterkälte nicht erstarrte. Nach 10 Wochen langem Aufbewahren der flüssigen Säure war theilweise Krystallabscheidung eingetreten. Die Krystalle schmolzen bei 47° , sinterten aber schon bei 42° .

Analysen der flüssigen Säure:

I. 0,1236 Grm. Substanz gaben 0,2465 Grm. CO_2 , entsprechend 0,067227 Grm. C = 54,38 % C und 0,0670 Grm. H_2O , entspr. 0,00744 Grm. H = 6,02 % H.

II. 0,1834 Grm. Substanz gaben 0,3662 Grm. CO_2 , entsprechend 0,099872 Grm. C = 54,45 % C und 0,0981 Grm. H_2O , entspr. 0,0109 Grm. H = 5,94 % H.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{SO}_4$:

I.

II.

54,55 % C

54,38 %

54,45 % C

5,79 „ H

6,02 „

5,94 „ H.

Salze: Natriumsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{SO}_4\text{Na}$. Syrupartige Masse, die sich selbst bei Wasserbadtemperatur nicht entwässern lässt.

Baryumsalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Löslich in heissem Wasser. Mikroskopisch kleine Nadeln.

Analyse:

0,3342 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0083 Grm. = 2,48 % H_2O und gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1224 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,071965 Grm. Ba = 21,50 % Ba.

Berechnet auf die Formel

2,82 % H_2O

21,51 „ Ba

Gefunden:

2,48 % H_2O

21,50 „ Ba

Silbersalz, $C_{11}H_{13}SO_4Ag$. Wird aus heissem Wasser in kleinen Blättchen erhalten.

Analyse:

0,5180 Grm. Substanz gaben 0,1612 Grm. Ag = 31,12 % Ag.

Berechnet auf die Formel

30,94 % Ag

Gefunden:

31,12 % Ag.

α -Naphtylsulfon-n-buttersäureäthylester, $C_{16}H_{16}SO_4 = CH_3.CH_2.CH(SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$. Zur Darstellung dieses Esters wurde α -Normalbrombuttersäureester mit einem Ueberschuss von α -naphtalinsulfinsaurem Natrium in wässrig-alkoholischer Lösung ca. 40 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ester wurde als Alkohol umkrystallisirt und bildet glasglänzende, körnige Krystalle, die bei 71° — 72° schmelzen. Er löst sich in Aether, Alkohol und Eisessig, ist unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1491 Grm. Substanz gaben 0,3415 Grm. CO_2 , entsprechend 0,093136 Grm. C = 62,47 % C und 0,0778 Grm. H_2O , entspr. 0,008644 Grm. H = 5,79 % H.

II. 0,1616 Grm. Substanz gaben 0,3716 Grm. CO_2 , entsprechend 0,10134 Grm. C = 62,71 % C und 0,0848 Grm. H_2O , entspr. 0,00942 Grm. H = 5,83 % H.

Berechnet auf die Formel

62,74 % C

5,88 „ H

Gefunden:

I.

62,47 %

5,79 „

II.

62,71 % C

5,83 „ H.

Bei der Prüfung dieses Esters auf stereoisomere Formen, die wir mittelst fractionirter Krystallisation ausführten, wurde neben krystallinischen Antheilen auch ein öligler Bestandtheil isolirt. Derselbe ergab sich aus der letzten Fraction. Zur Reinigung dieses öligen Antheiles wurde derselbe in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Wasser geschüttelt, dann mit Thierkohle entfärbt und getrocknet. Nach dem Abdunsten hinterblieb dann ein gelb gefärbtes Oel.

Die Analysen dieses Oeles ergaben nachfolgende Werthe:

I. 0,1542 Grm. Substanz gaben 0,3515 Grm. CO_2 , entsprechend 0,095863 Grm. C = 62,16 % C und 0,0827 Grm. H_2O , entsprechend 0,009188 Grm. H = 5,95 % H.

II. 0,1252 Grm. Substanz gaben 0,2851 Grm. CO_2 , entsprechend 0,07775 Grm. C = 62,10 % C und 0,0662 Grm. H_2O , entspr. 0,00735 Grm. H = 5,86 % H.

Vergleicht man die gefundenen Analysenwerthe mit denjenigen, die sich aus der Formel des Esters ergeben (C = 62,74 %, H = 5,88 %, so ist es wahrscheinlicher, dass in diesem öligen Antheile wohl eher ein verunreinigter überschmolzener Ester vorgelegen hat und nicht eine stereoisomere Modification des oben beschriebenen, festen Esters. Dies wird auch in gewissem Sinne bestätigt durch das Verseifungsprodukt. Beide Ester, sowohl der feste als auch der flüssige lieferten bei der Verseifung ein und dieselbe Säure und nicht, wie man das bei stereoisomeren Formen hätte wohl erwarten dürfen, Säuren mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften.

α -Naphtylsulfon-n-buttersäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Die Säure bildet sich sehr glatt bei der Verseifung des obigen Esters. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie ein Krystallpulver vom Schmelzp. 82°. Die Säure ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester, schwer löslich in heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,1603 Grm. Substanz (lufttrocken) gaben 0,3307 Grm. CO_2 , entsprechend 0,090191 Grm. C = 56,26 % C und 0,0738 Grm. H_2O , entsprechend 0,0082 Grm. H = 5,11 % H.

II. 0,1158 Grm. Substanz gaben 0,2404 Grm. CO_2 , entsprechend 0,06556 Grm. C = 56,61 % C und 0,0552 Grm. H_2O , entspr. 0,006133 Grm. H = 5,29 % H.

Die in lufttrocknem Zustande analysirte Säure enthält Krystallwasser und entspricht somit der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Berechnet auf die Formel

56,75 % C

5,40 „ H

Gefunden:

I.

56,26 %

5,11 „

II.

56,61 % C

5,29 „ H.

Eine Wasserbestimmung bestätigte die obige Formel.

Analyse:

0,2733 Grm. Substanz, bei 105° getrocknet, verloren 0,0161 Grm.
 $H_2O = 5,89\%$ H_2O .

Berechnet auf die Formel

6,07% H_2O

Gefunden:

5,89% H_2O .

Die bei 105° getrocknete Säure wurde gleichfalls analysirt und ergab nachstehende Werthe.

Analyse:

0,2572 Grm. Substanz gaben 0,5074 Grm. CO_2 , entspr. 0,1555 Grm.
 $C = 60,48\%$ C und 0,1152 Grm. H_2O , entspr. 0,0128 Grm. $H = 4,97\%$ H.

Berechnet auf die Formel

60,43% C

5,04% H

Gefunden:

60,48% C

4,97% H.

Salze: Natriumsalz. Dasselbe bildet eine syropöse Flüssigkeit.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba + 3H_2O$. Krystalle, die leicht verwittern.

Analysen:

I. 0,6245 Grm. Substanz gaben bei 110° an Wasser ab 0,0373 Grm.
 $H_2O = 5,97\%$ H_2O und nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1924 Grm.
 $BaSO_4$, entsprechend 0,01131 Grm. Ba = 18,11% Ba.

II. 0,3442 Grm. Substanz gaben beim Trocknen 0,0220 Grm. Wasser
ab = 6,39% H_2O und nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1060 Grm.
 $BaSO_4$, entsprechend 0,062326 Grm. Ba = 18,11% Ba.

Der Krystallwassergehalt liegt zwischen 2 und 3 Mol. Wasser, spricht aber für ein Salz mit 3 Mol. Wasser. Das Minus an Wasser erklärt sich wohl durch eine partielle Verwitterung des Salzes. Der Baryumgehalt spricht gleichfalls für ein Salz mit 3 Mol. Wasser.

Berechnet auf die Formeln

$H_2O = 4,95\%$

Ba = 18,84%

$H_2O = 7,14\%$

Ba = 18,38%

Gefunden:

I. II.

5,97% 6,39% H_2O

18,11% 18,11% Ba.

β -Naphthylsulfon-n-buttersäureäthylester, $C_{16}H_{18}SO_4$
 $= CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$. Wurde ganz analog dem
 α -Ester dargestellt. Der Ester krystallisirt aus verdünntem
Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmelzp. 63°—64°. Er ist
löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser.

328 Troeger u. Uhde: Ueber sulfonirte Buttersäuren.

Analysen:

I. 0,1536 Grm. Substanz gaben 0,3531 Grm. CO_2 , entsprechend 0,0963 Grm. C = 62,69 % C und 0,0775 Grm. H_2O , entspr. 0,00861 Grm. H = 5,61 % H.

II. 0,1468 Grm. Substanz gaben 0,3373 Grm. CO_2 , entsprechend 0,09199 Grm. C = 62,66 % C und 0,0770 Grm. H_2O , entspr. 0,00855 Grm. H = 5,82 % H.

Berechnet für die Formel

62,75 % C

5,88 „ H

Gefunden:

I.

62,69 %

5,61 „

II.

62,66 % C

5,82 „ H.

β -Naphtylsulfon-n-buttersäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Durch Verseifung des Esters erhält man die Säure zunächst als Oel, das beim längeren Stehen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Säure in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 110° , die in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester und viel heissem Wasser löslich sind. Aus nicht verdünntem Alkohol oder Eisessig wurde bei Krystallisationsversuchen die Säure immer nur als Oel erhalten.

Analysen:

I. 0,1421 Grm. Substanz gaben 0,2969 Grm. CO_2 , entsprechend 0,089727 Grm. C = 56,98 % C und 0,0650 Grm. H_2O , entspr. 0,00722 Grm. H = 5,08 % H.

II. 0,1942 Grm. Substanz gaben 0,4057 Grm. CO_2 , entsprechend 0,11064 Grm. C = 56,97 % C und 0,0934 Grm. H_2O , entspr. 0,01037 Grm. H = 5,34 % H.

Berechnet auf die Formel

56,75 % C

5,40 „ H

Gefunden:

I.

56,98 %

5,08 „

II.

56,97 % C

5,34 „ H.

Eine Wasserbestimmung ergab folgenden Werth.

Analyse:

0,1942 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0120 Grm. = 6,18 %. Die obige Formel verlangt 6,07 % H_2O . Ueberdies wurde noch eine Analyse mit der getrockneten Säure ausgeführt. Dieselbe ergab C = 60,37 %, H = 4,89 %, während die wasserfreie Säure 60,43 % C und 5,04 % H fordert.

Salze: Natriumsalz. Dasselbe bildet eine syropöse, in Wasser leicht lösliche Substanz.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba + 3H_2O$. Bildet ein in heissem Wasser lösliches Pulver, unter dem Mikroskop erscheint das Pulver aus kleinen Prismen bestehend.

Analyse:

0,5322 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0386 Grm. = $7,13\%$ H_2O und gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1702 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,100074 Grm. Ba = $18,80\%$ Ba.

Berechnet auf die Formel

$7,14\%$ H_2O

$18,38\%$ Ba

Gefunden:

$7,13\%$ H_2O

$18,80\%$ Ba.

Sulfonirte Isobuttersäuren.

Dieselben wurden durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf bromirte Isobuttersäure und nachherige Verseifung des bei dieser Reaction resultirenden Esters gewonnen.

Phenylsulfonisobuttersäureäthylester, $C_{12}H_{16}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)COOC_2H_5$. Wird durch 30stündiges Erhitzen von benzolsulfinsaurem Salz und α -Bromisobuttersäureester gewonnen. Die Ausbeute war hier geringer als bei dem sulfonirten Normalbuttersäureester, kann aber dadurch, dass man die obengenannten Componenten im Rohr 2 Stunden lang auf 140° — 150° erhitzt, bis nahezu 96% der Theorie gesteigert werden. Der Ester bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Krystalle vom Schmelzp. 38° — 39° . Er ist löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1646 Grm. Substanz gaben 0,3381 Grm. CO_2 , entsprechend 0,0921 Grm. C = $56,02\%$ C und 0,0926 Grm. H_2O , entspr. 0,01029 Grm. H = $6,25\%$ H.

II. 0,1800 Grm. Substanz gaben 0,3701 Grm. CO_2 , entsprechend 0,10094 Grm. C = $56,07\%$ und 0,1070 Grm. H_2O , entspr. 0,0118 Grm. H = $6,61\%$ H.

Berechnet auf die Formel

$56,25\%$ C

$6,25\%$ H

Gefunden:

I.

$56,02\%$

$6,25\%$

II.

$56,07\%$ C

$6,61\%$ H.

Phenylsulfonisobuttersäure, $C_{10}H_{12}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)COOH$. Die Säure bildet sich bei der Verseifung des vorgenannten Esters mit alkoholischer Kalilauge. Die

330 Troeger u. Uhde: Ueber sulfonirte Buttersäuren.

Verseifung erfolgt hierbei viel träger als bei dem sulfonirten Normalbuttersäureester.¹⁾

Analyse:

0,1785 Grm. Substanz gaben 0,3435 Grm. CO_2 , entspr. 0,09368 Grm. C = 52,48 % C und 0,0860 Grm. H_2O , entsprechend 0,00955 Grm. H = 5,38 % H.

Berechnet auf die Formel

52,63 % C

5,26 „ H

Gefunden:

52,48 % C

5,38 „ H.

Salze: Natriumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$. Beim Neutralisiren der obigen Säure mit Soda gewonnen. Scheidet sich aus einer heissen, nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen durchsichtigen Nadeln ab.

Analyse:

0,8035 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° an Wasser ab 0,1423 Grm. = 17,71 % H_2O und gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1913 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 0,06197 Grm. Na = 7,71 % Na.

Berechnet auf die Formel

$\text{H}_2\text{O} = 17,76\%$

Na = 7,56 „

Gefunden:

17,71 % H_2O

7,71 „ Na.

Baryumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2\text{Ba}$. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in feinen weissen Blättchen ab.

Analysen:

0,6800 Grm. Subst. gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2672 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,01571 Grm. Ba = 23,10 % Ba.

Berechnet auf die Formel

23,18 % Ba

Gefunden:

23,10 % Ba.

p-Tolylsulfon-isobuttersäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{SO}_4$ = $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Wird erhalten, wenn man p-toluolsulfonsaures Salz und α -Bromisobuttersäureester im geschlossenen Rohre auf 140° — 150° erhitzt. Der Ester bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Krystalle

¹⁾ Während 10 Grm. Phenylsulfon-n-buttersäureester in etwa 5 Min. verseift waren, war zur Verseifung einer gleichen Menge des Phenylsulfonisobuttersäureesters etwa 8—9stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nöthig.

vom Schmelzp. 79° — 80° . Dieselben sind löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,2690 Grm. Substanz gaben 0,5698 Grm. CO_2 , entspr. 0,1554 Grm. C = 57,77 % C und 0,1585 Grm. H_2O , entsprechend 0,01761 Grm. H = 6,54 % H.

Berechnet auf die Formel

57,78 % O

6,67 „ H

Gefunden:

57,77 % C

6,54 „ H.

p-Tolylsulfon-iso-buttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{SO}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\text{COOH}$. Wurde durch Verseifen des obigen Esters mit alkoholischem Kali gewonnen. Weisser, krystallinischer Körper (aus Alkohol). Schmelzp. 124° — 125° . Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Wasser.

Analyse:

0,2010 Grm. Substanz gaben 0,4008 Grm. CO_2 , entspr. 0,10931 Grm. C = 54,38 % C und 0,1077 Grm. H_2O , entsprechend 0,01196 Grm. H = 5,72 % H.

Berechnet auf die Formel

54,55 % C

5,79 „ H

Gefunden:

54,38 % C

5,72 „ H.

Salze: Natriumsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{SO}_4\text{Na}$. Das Salz bildet mikroskopisch kleine Prismen. In Wasser ist es löslich.

Analysen:

I. 0,6980 Grm. Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1884 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 0,06103 Grm. Na = 8,74 % Na.

II. 0,7112 Grm. Substanz gaben 0,1985 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 0,064303 Grm. Na = 9,04 % Na.

Berechnet auf die Formel

8,71 % Na

Gefunden:

I.

8,74 %

II.

9,04 % Na.

Baryumsalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{SO}_4)_2\text{Ba}$. Bildet feine, verfilzte Nadeln, aus Wasser krystallisirt.

Analyse:

0,7270 Grm. Substanz gaben 0,2746 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,016146 Grm. Ba = 22,20 % Ba.

Berechnet auf die Formel

22,13 % Ba

Gefunden:

22,2 % Ba.

α -Naphtylsulfon-iso-buttersäureester, $C_{16}H_{18}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$. Wird analog den obigen Estern durch Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohre gewonnen. Aus Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt, bildet der Ester Krystalle vom Schmelzpt. 90° . Er ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester löslich, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1987 Grm. Substanz gaben 0,4564 Grm. CO_2 , entspr. 0,12447 Grm. C = 62,64 % C und 0,1011 Grm. H_2O , entsprechend 0,01123 Grm. H = 5,66 % H.

Berechnet auf die Formel

62,75 % C

5,88 „ H

Gefunden:

62,64 % C.

5,66 „ H.

α -Naphtylsulfon-iso-buttersäure, $C_{14}H_{14}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_{10}H_7)COOH$. Zur Gewinnung dieser Säure wurde der vorgenannte Ester mit alkoholischem Kali verseift. Die Verseifung erfolgte langsam, 10 Grm. Ester mussten ca. 8 bis 9 Stunden lang auf dem Wasserbade mit Kali erhitzt werden, bis vollständige Verseifung eingetreten war. Die freie Säure, aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet ein weisses Krystallpulver vom Schmelzpt. 183° — 184° . Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester und viel heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,2106 Grm. Substanz gaben 0,4662 Grm. CO_2 , entsprechend 0,12714 Grm. C = 60,37 % C und 0,0920 Grm. H_2O , entspr. 0,01022 Grm. H = 4,85 % H.

II. 0,2012 Grm. Substanz gaben 0,4449 Grm. CO_2 , entsprechend 0,12133 Grm. C = 60,30 % C und 0,0888 Grm. H_2O , entspr. 0,009866 Grm. H = 4,90 % H.

Berechnet auf die Formel

60,43 % C

5,04 „ H

Gefunden:

I.

60,37 %

4,85 „

II.

60,31 % C

4,90 „ H.

Salze: Natriumsalz, $C_{14}H_{13}SO_4Na$. Dasselbe wird beim Einengen der wässrigen Lösung in derben Krusten gewonnen.

Analyse:

0,4405 Grm. Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1022 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 0,03311 Grm. Na = 7,52 % Na.

Berechnet auf die Formel

7,66 % Na

Gefunden:

7,52 % Na.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba$. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es mikroskopisch feine Nadelchen.

Analyse:

0,1666 Grm. Substanz gaben 0,0560 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03292 Grm. Ba = 19,76 % Ba.

Berechnet auf die Formel

19,82 % Ba

Gefunden:

19,76 % Ba.

β -Naphthylsulfon-iso-buttersäureäthylester, $C_{16}H_{18}SO_4 = (CH_3)_2C.(SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$. Wurde analog der α -Verbindung durch Erhitzen der Componenten unter Druck gewonnen. Aus Alkohol gereinigt, bildet der Ester schwach gelbgrün gefärbte Krystalle¹⁾, die bei 63°—64° schmelzen. In Alkohol, Aether und Eisessig ist der Ester löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Analysen:

I. 0,1568 Grm. Substanz gaben 0,3617 Grm. CO_2 , entsprechend 0,09864 Grm. C = 62,91 % C und 0,0781 Grm. H_2O , entspr. 0,00867 Grm. H = 5,53 % H.

II. 0,1668 Grm. Substanz gaben 0,3842 Grm. CO_2 , entsprechend 0,10478 Grm. C = 62,82 % C und 0,0886 Grm. H_2O , entspr. 0,009844 Grm. H = 5,90 % H.

Berechnet auf die Formel

62,74 % C

5,88 „ H

Gefunden:

I.

62,91 %

5,53 „

II.

62,82 % C

5,90 „ H.

β -Naphthylsulfon-iso-buttersäure, $C_{14}H_{14}SO_4 = (CH_3)_2C.(SO_2C_{10}H_7)COOH$. Durch Verseifen des entsprechenden Esters gewonnen, bildet dieselbe nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 170°. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und viel heissem Wasser.

Analyse:

0,2275 Grm. Substanz gaben 0,5034 Grm. CO_2 , entspr. 0,13729 Grm. C = 60,34 % C und 0,0994 Grm. H_2O , entsprechend 0,01104 Grm. H = 4,85 % H.

¹⁾ Beim Liegen dieses Esters tritt ebenso wie bei der analogen α -Verbindung eine Färbung desselben auf.

334 Troeger u. Uhde: Ueber sulfonirte Buttersäuren.

Berechnet auf die Formel

60,43 % C

5,04 „ H

Gefunden:

60,34 % C

4,85 „ H.

Salze: Natriumsalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{SO}_4\text{Na}$. Derbe Krusten, nur wenig krystallinisches Aeussere zeigend.

Analyse:

0,4789 Grm. Substanz gaben 0,1143 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 0,0370267 Grm. Na = 7,73 % Na.

Berechnet auf die Formel

7,66 % Na

Gefunden:

7,73 % Na.

Baryumsalz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{SO}_4)_2\text{Ba}$. Bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, feine weisse Nadeln.

Analyse:

0,2635 Grm. Substanz gaben 0,0874 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,05139 Grm. Ba = 19,50 % Ba.

Berechnet auf die Formel

19,82 % Ba

Gefunden:

19,50 % Ba.

Spaltungsversuche der sulfonirten Buttersäuren.

Schon A. Rössing¹⁾ hat auf die Analogien zwischen den sulfonirten Fettsäuren und den Ketonsäuren hingewiesen. Er hat bereits an der Phenyl- und Tolylsulfonessigsäure bezw. Propionsäure die Spaltbarkeit derselben durch Alkalien nachgewiesen und ist auf diese Weise zu Sulfonen als Spaltungsprodukten gelangt. Ueber die Spaltungsversuche, die wir mit den oben angeführten sulfonirten Fettsäuren ausgeführt haben, soll im Nachstehenden berichtet werden.

Dunstet man die Lösung des Natriumsalzes der Phenylsulfon-n-buttersäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke ein und erhitzt dann den Rückstand im Luftbade auf 110°, so ist nur noch ein Teil des Rückstandes nach dem Erhitzen in Wasser löslich; der in Wasser unlösliche Anteil bestand aus einem bei 45° schmelzenden Produkte und erwies sich als das von R. Otto²⁾ bereits beschriebene Normal-

¹⁾ A. Rössing, dies. Journ. [2] 41, 369.

²⁾ R. Otto, Ber. 21, 998.

propylphenylsulfon, dessen Bildung aus folgender Gleichung ersichtlich wird:

Das Normalpropyl-p-tolylsulfon¹⁾ erhält man, wenn das Natriumsalz der p-Tolylsulfon-n-buttersäure in analoger Weise behandelt wird. Dasselbe bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzp. 53°.

Als α -naphtylsulfon-n-buttersaures Natrium im Luftbade auf 115° erhitzt wurde, trat glatt die Sulfonspaltung ein, schneller verläuft sie allerdings bei Anwesenheit von freiem Alkali. Das bisher noch nicht beschriebene Sulfon, das Normalpropyl- α -naphtylsulfon, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, bildet, aus Ligroin umkrystallisirt, langgestreckte Prismen mit schräger Endfläche, die einzelnen Prismen zu Büscheln angeordnet. Das Sulfon ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 67°—68°. Die nachstehende Analyse spricht für das vorgenannte Sulfon.

Analyse:

0,1951 Grm. Subst. gaben 0,4765 Grm. CO_2 , entspr. 0,12995 Grm. C = 66,61% C und 0,1027 Grm. H_2O , entspr. 0,01141 Grm. H = 5,85% H.

Berechnet auf die Formel

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{SO}_2$:
66,66% C
5,98% H

Gefunden:

66,61% C
5,85% H.

Bei der Spaltung des β -naphtylsulfon-n-buttersauren Natriums erhält man das Normalpropyl- β -naphtylsulfon, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{SO}_2$. Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin feine weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 73°. Das Sulfon ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1371 Grm. Substanz gaben 0,3553 Grm. CO_2 , entspr. 0,09144 Grm. C = 66,70% C und 0,0721 Grm. H_2O , entspr. 0,00801 Grm. H = 5,84% H.

Berechnet auf die Formel

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{SO}_2$:
66,66% C
5,98% H

Gefunden:

66,70% C
5,84% H.

¹⁾ R. Otto, dies. Journ. [2] 40, 562.

Als nun die Natriumsalze der sulfonirten Isobuttersäuren in derselben Weise behufs Sulfonspaltung behandelt wurden, wie die Salze der sulfonirten Normalbuttersäuren, trat keine Spaltung ein. Dieselbe erfolgte erst bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem Aetzkali und unter Druck. Wir haben daher, um eine Spaltung zu erzielen, die Lösung der Natriumsalze bei Gegenwart von freiem Aetzkali im geschlossenen Rohre auf 170° erhitzt. Auf diese Weise behandelt, liefert das Natriumsalz der Phenylsulfonisobuttersäure das Isopropylphenylsulfon, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$. Dasselbe ist bereits bekannt und bildet ein Oel.¹⁾ Dass in diesem Oele das vermuthete Sulfon vorliegt, bestätigt die nachstehende Analyse.

Analyse:

0,1772 Grm. Subst. gaben 0,3812 Grm. CO_2 , entspr. 0,103963 Grm. C = 58,67 % C und 0,1056 Grm. H_2O , entspr. 0,01173 Grm. H = 6,62 % H.

Berechnet auf die Formel

58,70 % C

6,52 „ H

Gefunden:

58,66 % C

6,62 „ H.

Aus dem p-tolylsulfon-isobuttersaurem Natrium entsteht bei der Spaltung mit Aetzkalkalien das Isopropyl-p-tolylsulfon, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{SO}_2.\text{C}_7\text{H}_7$. Anfangs ölig erhalten, aus Aetherlösung in Prismen gewonnen. Schmelzp. 80° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Analyse:

0,2257 Grm. Subst. gaben 0,4992 Grm. CO_2 , entspr. 0,13614 Grm. C = 60,32 % C und 0,1677 Grm. H_2O , entspr. 0,01863 Grm. H = 8,25 % H.

Berechnet auf die Formel

60,61 % C

7,07 „ H

Gefunden:

60,32 % C

8,25 „ H.

Bei der Spaltung des α -naphtylsulfon-iso-buttersauren Natriums mit Aetzkali wurde das Isopropyl- α -naphtylsulfon, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{SO}_2.\text{C}_{10}\text{H}_7$, zunächst als Oel erhalten. Dasselbe erstarrt beim Reiben mit einem Glasstabe. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es prismatische Krystalle, schwach gelb gefärbt, vom Schmelzp. 52° .

¹⁾ R. Otto, Ber. 21, 998.

Das entsprechende Isopropyl- β -naphthylsulfon, in analoger Weise dargestellt, bildet Krystalle vom Schmelzp. 73° . In Aether, Alkohol und Eisessig ist das Sulfon löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Die nachstehende Analyse bestätigt die Zusammensetzung des Sulfons gemäss der Formel $C_3H_7SO_2C_{10}H_7$.

Analyse:

0,1343 Grm. Substanz gaben 0,3289 Grm. CO_2 , entspr. 0,0897 Grm. C = 66,79 % C und 0,692 Grm. H_2O , entspr. 0,00769 Grm. H = 5,72 % H.

Berechnet auf die Formel

$C_{13}H_{14}SO_2$:

66,66 % C

5,98 „ H

Gefunden:

66,79 % C

5,72 „ H.

Einwirkung von Brom auf die sulfonirten Buttersäuren und auf deren Ester.

R. Otto¹⁾ hat nachgewiesen, dass Halogen auf sulfonirte Essigsäure spaltend wirkt, während man, ohne dass eine Sulfonspaltung eintritt, 1 At. Halogen in sulfonirte Propionsäure einführen kann. Allerdings sind die Halogensubstitute dieser sulfonirten Propionsäuren wenig beständig und zerfallen schon beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und ein halogensubstituirtes Sulfon. Wir haben nun an den sulfonirten Buttersäuren sowie deren Estern das Verhalten des Broms (2 Mol.) studirt und sind hierbei zu nachstehenden Ergebnissen gelangt.

Phenylsulfon-n-buttersäure und Brom. 2,5 Grm. Säure und 3,5 Grm. Brom wurden mit Wasser im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, nachdem eine Bromirung in der Kälte nicht stattgefunden hatte. Nach 8-stündigem Erhitzen war die Bromfärbung verschwunden, am Boden des Gefässes hatte sich das schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt abgesetzt, während die überstehende Flüssigkeit stark sauer reagirte. Nach dem Sammeln wurde das Reaktionsprodukt gewaschen und schliesslich aus Alkohol fractionirt krystallisirt. Die ersten beiden Fractionen lieferten feine weisse, federförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 77° — 78° . Dieselben waren bromhaltig und in Soda

¹⁾ R. Otto, dies. Journ. [2] 40, 506.

338 Troeger u. Uhde: Ueber sulfonirte Buttersäuren.

unlöslich. Die dritte Fraction ergab nach mehrmaligem Umkrystallisiren ein Produkt von demselben Schmelzpunkte. Sprach schon die Unlöslichkeit in Soda dafür, dass eine Säure nicht vorliegen konnte, so bestätigten es andererseits auch die Analysen.

Analysen:

I. 0,1637 Grm. Substanz gaben 0,2452 Grm. CO_2 , entsprechend 0,06687 Grm. C = 40,85 % C und 0,0643 Grm. H_2O , entspr. 0,00714 Grm. H = 4,36 % H.

II. 0,1584 Grm. Substanz gaben 0,2360 Grm. CO_2 , entsprechend 0,06436 Grm. C = 40,63 % C und 0,0624 Grm. H_2O , entspr. 0,00693 Grm. H = 4,36 % H.

III. 0,3649 Grm. Substanz gaben 0,2652 Grm. AgBr, entsprechend 0,11285 Grm. Br = 30,92 % Br.

IV. 0,3911 Grm. Substanz gaben 0,2811 Grm. AgBr, entsprechend 0,11961 Grm. Br = 30,58 % Br.

Berechnet auf die Formel

41,06 % C

4,19 „ H

30,41 „ Br

Gefunden:

I.

40,85

4,36

—

II.

40,63

4,36

—

III.

—

—

30,92

IV.

—

—

30,58.

Die vorstehenden Analysen stimmen aber auf ein Monobromnormalpropylsulfon, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Es war also hier eine Sulfonspaltung eingetreten. Als wir das Filtrat der dritten Fraction, das ein Oel abschied, mehrere Tage stehen liessen, war dasselbe mit Krystallen durchsetzt und reagirte stark sauer. Bei der Behandlung desselben mit Soda ging ein Theil davon in Lösung, der in Soda unlösliche Antheil erwies sich nach der Reinigung als das vorerwähnte bromirte Sulfon. Aus der Sodalösung schied Salzsäure ein Oel wieder ab, dessen Menge zur Analyse nicht ausreichte, dessen Menge jedoch ausreichend war, um, vorausgesetzt, dass in diesem Oele ein Bromsubstitut der Phenylsulfonnormalbutterssäure vorlag, bei der Spaltung eine zur Schmelzpunktsbestimmung genügende Krystallmenge zu erzielen. Eine Spaltung ergab dann auch, wie man annehmen durfte, aus dem Oele das Monobromnormalpropylsulfon vom Schmelzp. 77° — 78° . Es scheint nach alledem eine bromirte Phenylsulfonnormalbutterssäure existenzfähig, wenn auch nicht gerade sehr beständig zu sein. Als wir nämlich Phenylsulfonnormalbutter-

säure und Brom bei Ausschluss von Wasser auf 100° erwärmen, war die oben erwähnte Sulfonspaltung nicht eingetreten. Nach 12stündigem Erhitzen von 2,5 Grm. Säure und 3,5 Grm. Brom im Rohr auf 100° enthielt das Rohr neben viel Bromwasserstoff ein festes Reactionsprodukt. Dasselbe wurde fein zerrieben, zur Entfernung des Broms und des Bromwasserstoffs auf dem Wasserbade in einer Schale erwärmt und schliesslich mehrere Tage im Exsiccator über Kalk aufgestellt. Die so gewonnene Phenylsulfonmonobromnormalbuttersäure bildet ein Pulver vom Schmelzp. 114°—115°, ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Aus Aether erhält man sie Anfangs als Oel, das beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Beim Kochen mit Wasser wird sie in Kohlensäure und Monobrompropylphenylsulfon gespalten. Dass in dem durch Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonnormalbuttersäure bei Abwesenheit von Wasser resultirenden Reactionsprodukte die Phenylsulfonmonobromnormalbuttersäure vorgelegen, bestätigt die nachstehende Analyse.

Analyse:

0,4595 Grm. Substanz gaben 0,2792 Grm. AgBr, entsprechend 0,11881 Grm. Br = 25,85 % Br.

Berechnet auf die Formel

26,06 % Br

Gefunden:

25,85 % Br.

p-Tolylsulfonnormalbuttersäure und Brom. 3 Grm. der Säure und 4,2 Grm. Brom wurden im geschlossenen Rohre 16 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres und Beseitigung des bei dem Processe gebildeten Bromwasserstoffs wurde der dickflüssige, braunefärbte Rohrinhalt in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Beseitigung von freiem Brom mit Quecksilber geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbliches Oel, das beim Reiben mit dem Glasstabe fest wird. Der Schmelzpunkt des festen Produkts liegt bei 78°—79°.

Dass in dem angeführten Produkte eine monobromirte p-Tolylsulfonnormalbuttersäure vorliegt, geht aus der nachstehenden Analyse hervor.

340 Troeger u. Uhde: Ueber sulfonirte Buttersäuren.

Analyse:

0,3714 Grm. Substanz gaben 0,2148 Grm. AgBr, entsprechend 0,09141 Grm. Br = 24,62 % Br.

Berechnet auf die Formel

24,92 % Br

Gefunden:

24,62 % Br.

Die p-Tolylsulfonmonobromnormalbuttersäure löst sich in kohlensaurem Natrium klar auf. Erwärmt man jedoch diese Lösung, so wird ein in Soda unlöslicher Körper abgeschieden, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende Krystalle vom Schmelzp. 93° — 94° darstellt, und wie aus der folgenden Analyse ersichtlich wird, das Monobromnormalpropyltolylsulfon $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ darstellt.

Analysen:

I. 0,3798 Grm. Substanz gaben 0,2554 Grm. AgBr, entsprechend 0,10868 Grm. Br = 28,61 % Br.

II. 0,4342 Grm. Substanz gaben 0,2934 Grm. AgBr, entsprechend 0,12485 Grm. Br = 28,75 % Br.

Berechnet auf die Formel

28,88 % Br

Gefunden:

I.

28,61 %

II.

28,75 % Br.

Das vorgenannte Sulfon ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol löslich und entsteht auch direct, wenn man die p-Tolylsulfonnormalbuttersäure mit Brom bei Anwesenheit von Wasser behandelt.

α -Naphtylsulfonnormalbuttersäure und Brom. 3 Grm. der Säure und 4 Grm. Brom wurden 8 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Es trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction ein, indem unter Erwärmung der Rohrinhalt sich verflüssigte. Der Rohrinhalt wurde in der oben angedeuteten Weise von Brom und Bromwasserstoff befreit. Es resultirte schliesslich ein gelb gefärbtes Oel, das durch Reiben fest wurde. Alle Versuche, diesen Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, waren erfolglos. Bei 190° schmilzt das Produkt unter Bräunung.

Analyse:

0,3338 Grm. Substanz gaben 0,2869 Grm. AgBr, entsprechend 0,12208 Grm. Br = 36,57 % Br.

Berechnet auf die Formel

36,69 % Br

Gefunden:

36,57 % Br.

Wie aus der vorstehenden Analyse zu ersehen, sind bei der Bromirung der α -Naphtylsulfonnormalbuttersäure 2 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt worden. Nach den üblichen Erfahrungen pflegt aber bei directer Halogenisirung bei gesättigten Fettsäuren immer der Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom substituiert zu werden. In unserem gegebenen Falle ist aber nur ein Wasserstoffatom am α -Kohlenstoffatom verfügbar, es ist mithin daher die Annahme vielleicht nicht ganz unberechtigt, dass das zweite Bromatom substituierend auf den Naphtalinkern eingewirkt hat. Wir haben die Stellungenfrage der beiden Bromatome nicht entscheiden können, da einerseits die Materialmengen zu unseren Versuchen nicht ausreichten, andererseits eine mit der Lösung der bromirten Säure in Soda durch Kochen ausgeführte Spaltung nur harzige Schmierer lieferte, deren Analysenresultate keinen Aufschluss ergaben.

β -Naphtylsulfonnormalbuttersäure und Brom. Die Einwirkung des Broms und die Reinigung des Reactionsproduktes wurde ganz analog den Angaben, die wir bei der α -Säure gemacht haben, ausgeführt. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man die bromirte Säure schliesslich als gelbes Oel, das beim Reiben fest wird und bei 148° unter Zersetzung und vorherigem Zusammensintern schmilzt. Dass auch hier, analog der α -Verbindung, eine dibromirte Naphtylsulfonnormalbuttersäure entstanden ist, bestätigt die nachstehende Analyse

Analyse:

0,4248 Grm. Substanz gaben 0,3670 Grm. AgBr, entsprechend 0,15617 Grm. Br = 36,76 % Br.

Berechnet auf die Formel

36,69 % Br

Gefunden:

36,76 % Br.

Auch hier entstand beim Kochen der Natronsalzlösung der bromirten Säure ein in Soda unlösliches Harz, dessen weitere Untersuchung unterblieb.

Phenylsulfonisobuttersäure und Brom. 5 Grm. Säure und 6,3 Grm. Brom wurden mit Wasser im Kolben 10 Stunden lang erhitzt, bei einem zweiten Versuche im geschlossenen Rohre; in beiden Fällen konnte nur die unveränderte

Säure zurückgewonnen werden. Es war also keine Bromirung eingetreten.

p-Tolylsulfonisobuttersäure und Brom. Unter gewöhnlichem Druck wirkt das Brom nicht auf die Säure ein. Es wurde schliesslich eine Umsetzung erzielt, als die Agentien 20 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt wurden. Die Reinigung geschah in der üblichen Weise. Es resultirte schliesslich ein Oel, das nach mehrtägigem Stehen fest wurde.

Analyse:

0,4267 Grm. Substanz gaben 0,2532 Grm. AgBr, entspr. 0,10787 Grm. Br = 25,24 % Br.

Berechnet auf die Formel

24,92 % Br

Gefunden:

25,24 % Br.

Die so entstandene monobromirte p-Tolylsulfonisobuttersäure bildet ein weisses, amorphes Pulver, das unter vorheriger Färbung bei 103°—104° schmilzt. Löst man die bromirte Säure in kohlensaurem Natrium und erhitzt dann diese Lösung, so tritt keine Spaltung, wenigstens nicht die Abscheidung eines in Soda unlöslichen Produkts ein. Ueber die Constitutionsformel dieser bromirten Säure können wir vorläufig nichts Bestimmtes angeben, nur ist wohl anzunehmen, dass, nachdem das Brom unter keiner Bedingung auf die Phenylsulfonisobuttersäure eingewirkt hat, die Substitution des Broms wohl im Tolyl stattgefunden hat und vielleicht in der bromirten Säure eine Säure von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})\text{COOH}$ vorliegen könnte.

α -Naphtylsulfonisobuttersäure und Brom. 3 Grm. der Säure und 3,6 Grm. Brom wurden im Rohre 14 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es trat allerdings schon beim Uebergiessen der Säure mit Brom unter Erwärmung Verflüssigung der Säure ein. Das feste Reactionsprodukt wurde nach dem Zerreiben durch Erwärmung auf dem Wasserbade von anhaftendem Brom und Bromwasserstoff befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die bromirte Säure in Form von hellgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpt. 187°.

Analyse:

0,4954 Grm. Substanz gaben 0,4268 Grm. AgBr, entsprechend 0,18162 Grm. Br = 36,66% Br.

Berechnet auf die Formel

36,69 % Br

Gefunden:

36,66 % Br.

Es ist auch hier eine dibromirte Säure entstanden, deren Constitutionsformel vielleicht die folgende sein könnte $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2\text{SO}_2).\text{COOH}$. Beim Kochen der Natriumsalzlösung der bromirten Säure tritt kein Zerfall, d. h. keine Abscheidung eines unlöslichen Produkts ein.

β -Naphtylsulfonisobuttersäure und Brom. Die Bromirung wurde durch Erhitzen der Agentien im Rohr auf 100° erreicht. Das feste Reactionsprodukt ergab nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbgefärbte Blättchen vom Schmelzp. 195° .

Auch hier ist, wie aus der nachstehenden Analyse zu ersehen, eine dibromirte Naphtylsulfonisobuttersäure entstanden, der vermuthlich eine analoge Constitutionsformel zukommen wird wie der α -Verbindung.

Analyse:

0,4724 Grm. Substanz gaben 0,4088 Grm. AgBr, entsprechend 0,17395 Grm. Br = 36,80 % Br.

Berechnet auf die Formel

36,69 % Br

Gefunden:

36,80 % Br.

Auch hier tritt beim Kochen der Natriumsalzlösung der bromirten Säure kein Zerfall ein.

Phenylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom. Die Einwirkung des Broms auf den Ester erfolgte im Rohr bei 100° . Das Rohr wurde wiederholt geöffnet und der gebildete Bromwasserstoff abgelassen. Das Reactionsprodukt bildete eine rothbraune, beim Ausgiessen erstarrende Flüssigkeit. Die Krystallmasse war von Oel durchtränkt und wurde durch Aufstreichen auf eine poröse Platte nach Möglichkeit davon befreit. Als dann der feste Körper umkrystallisirt wurde, ergab sich ein Oel, das erst nach längerem Stehen wieder erstarrte.

Analyse:

0,4496 Grm. Substanz gaben 0,2532 Grm. AgBr, entsprechend 0,10774 Grm. Br = 23,96 % Br.

Berechnet auf die Formel

23,88 % Br

Gefunden:

23,96 % Br.

Es liegt also hier ein Phenylsulfonmonobromnormalbuttersäureäthylester von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot (\text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5) \text{COOC}_2\text{H}_5$ vor. Beim Umkrystallisiren des Esters aus verdünntem Alkohol trat in Folge des Wassergehalts des Alkohols Verseifung ein. Auf Zusatz von Wasser schied sich in diesem Falle ein bromhaltiges, in Soda vollkommen lösliches Oel ab. Aus der Sodalösung konnte durch Mineralsäure die bromirte Phenylsulfonnormalbuttersäure abgeschieden werden, die durch ihren Schmelzp. (115°) erkannt wurde. Aus dieser Säure konnte dann schliesslich durch weitere Spaltung auch noch das Monobrompropylphenylsulfon gewonnen werden.

p-Tolylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom. 2,5 Grm. des Esters und 3,2 Grm. Brom wurden im geschlossenen Rohre 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das ölige Reactionsprodukt wurde zwecks Reinigung in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Quecksilber zur Entfernung von Brom geschüttelt. Der Bromwasserstoff wurde schliesslich durch längeres Stehen des nach dem Abdunsten des Aethers der ätherischen Lösung resultirenden Oeles über Aetzkalk beseitigt, da durch Waschen mit Wasser leicht eine Verseifung zu befürchten war.

Analyse:

0,3625 Grm. Subst. gaben 0,1767 Grm. AgBr, entspr. 0,07519 Grm. Br = 20,74 % Br.

Berechnet auf die Formel

22,92 % Br

Gefunden:

20,74 % Br.

Die Analyse des obigen Oeles hatte einen zu niederen Bromgehalt geliefert. Da wir annahmen, dass die Zeitdauer der Einwirkung des Broms noch nicht ausreichend gewesen, so haben wir bei der Wiederholung des Bromirungsversuchs die Agentien 16 Stunden lang im Rohr bei 100° auf einander einwirken lassen. Aber nicht zu dem erwarteten bromirten Ester, sondern einfach zu der monobromirten p-Tolylsulfonnormalbuttersäure vom Schmelzp. 78° — 79° waren wir gelangt. Es musste daher der gebildete Bromwasserstoff auf den bromirten Ester verseifend eingewirkt haben gemäss der Gleichung:

Die Bildung von Bromäthyl gab sich auch beim Oeffnen des Rohres an der grünesäumten Flamme zu erkennen.

α -Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom. Beide Agentien wurden im Rohr 10 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt, der in Aether aufgenommene Rohrinhalt mit Quecksilber geschüttelt und dann der Aether verdunstet. Es hinterblieb dabei eine harzige, in Soda unter Aufbrausen lösliche Masse. Den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, war unmöglich.

Analyse:

0,3526 Grm. Subst. gaben 0,3052 Grm. AgBr, entspr. 0,12987 Grm. Br = 36,83 % Br.

Berechnet auf die Formel

36,69 % Br

Gefunden:

36,83 % Br.

Ein dibromirter Ester würde nur 34,48 % Br fordern. Es ist also auch hier durch den Bromwasserstoff der ursprünglich entstandene dibromirte Ester zur dibromirten Naphtylsulfonnormalbuttersäure verseift worden, was überdies noch durch den Schmelzp. (190°) controllirt werden konnte.

β -Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom. Die Einwirkung von Brom auf den Ester sowie die Reinigung des resultirenden Reactionsprodukts geschah, wie oben beschrieben. Auch hier konnte kein bromirter Ester erhalten werden, sondern nur eine dibromirte Naphtylsulfonnormalbuttersäure, wie es die nachstehende Analyse beweist.

Analyse:

0,3855 Grm. Subst. gaben 0,3342 Grm. AgBr, entspr. 0,14221 Grm. Br = 36,88 % Br.

Berechnet auf die Formel

36,69 % Br

Gefunden:

36,88 % Br.

Phenylsulfonisobuttersäureäthylester und Brom. 2,5 Grm. Ester und 3,7 Grm. Brom wurden 16 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war beim Oeffnen der Capillare des Rohrs noch kein Bromwasserstoff wahrzunehmen. Der Rohrinhalt wurde, nachdem er fein zerrieben, mehrere Tage über Aetzkalk aufbewahrt. Das Rohprodukt löste sich unter Aufbrausen und gab nach dem wiederholten Umkrystallisiren einen bromfreien Körper,

der durch seine Krystallform wie auch durch seinen Schmelzp. (141° — 142°) als Phenylsulfonisobuttersäure erkannt wurde. Es hatte auch hier die Bromirung des Esters ganz analog der Bromirung der Phenylsulfonisobuttersäure zu einem negativen Resultate geführt.

p-Tolylsulfonisobuttersäureäthylester und Brom. Ester und Brom wurden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 20stündigem Erhitzen war beim Oeffnen des Rohres nur geringer Druck im Rohr. Der flüssige Rohrinhalt wurde in der oben wiederholt angedeuteten Weise gereinigt und ergab schliesslich eine weisse, amorphe, harzähnliche Masse, die durch ihre Löslichkeit in Soda, ihren Schmelzp. (103° — 104°), sowie durch die nachstehende Analyse als monobromirte p-Tolylsulfonisobuttersäure erkannt wurde.

Analyse:

0,3886 Grm. Subst. gaben 0,2289 Grm. AgBr, entspr. 0,097404 Grm. Br = 25,06 % Br.

Berechnet auf die Formel

24,92 % Br

Gefunden:

25,06 % Br.

α -Naphtylsulfonisobuttersäureäthylester und Brom. Bromirung des Esters und Reinigung des Reactionsprodukts den frühen Versuchen analog ausgeführt. Es entstand auch hier an Stelle des bromirten Esters die bromirte Säure. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt sie bei 187° . Schmelzpunkt sowie nachstehende Analyse bestätigen, dass die Bromirung des Esters zu einer dibromirten α -Naphtylsulfonisobuttersäure geführt hat.

Analyse:

0,5036 Grm. Subst. gaben 0,4359 Grm. AgBr, entspr. 0,18549 Grm. Br = 36,67 % Br.

Berechnet auf die Formel

36,69 % Br

Gefunden:

36,67 % Br.

β -Naphtylsulfonisobuttersäureäthylester und Brom. Auch hier wird nur die dibromirte β -Naphtylsulfonisobuttersäure bei der Bromirung gebildet, da der gleichzeitig beim Bromiren entstehende Bromwasserstoff auf den bromirten Ester verseifend wirkt. Die bromirte Säure besitzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 195° . Nachstehende

Analyse bestätigt, dass das gewonnene Reactionsprodukt der Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$, welche 36,69 % Br verlangt, entspricht.

Analyse:

0,4920 Grm. Subst. gaben 0,4225 Grm. AgBr, entspr. 0,17979 Grm. Br = 36,56 % Br.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sulfonirten Buttersäuren.

Wie wir schon oben angedeutet haben, hat R. Otto grosse Schwierigkeiten bei Darstellung des Chlorids der Phenylsulfonessigsäure gehabt. Viel glatter verlief die Bildung und die Reinigung der Chloride bei den sulfonirten Buttersäuren. Zur Darstellung dieser Chloride wurden äquivalente Mengen der gut getrockneten Säure und Phosphorpentachlorid in einer Retorte zusammengebracht, die mit einem schräg stehenden Rückflusskühler verbunden war. Um jede Spur von Feuchtigkeit bei der Darstellung der Chloride auszuschliessen, war der Rückflusskühler durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Chlorid und Säure wurden durch Schütteln gemischt. Zuweilen trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction ein, indem die Masse erst teigig und dann flüssig wurde unter reichlicher Abgabe von Salzsäuregas. Fand eine Einwirkung des Chlorids auf die sulfonirte Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, so wurde die Retorte durch ein Oelbad vorsichtig bis zur Reactionstemperatur erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung wurde in dem einen wie in dem anderen Falle das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirt, und das rückständige Reactionsprodukt in geeigneter Weise gereinigt.

Phenylsulfonnormalbuttersäurechlorid,
 $C_{10}H_{11}SO_3Cl = CH_3CH_2CH(SO_2C_6H_5)COCl$. Phenylsulfon-n-buttersäure und Phosphorpentachlorid reagiren auf einander bei 60°, indem lebhafte Salzsäureentwicklung auftritt und die Masse flüssig wird. Beim Nachlassen der Reaction wurde der Retorteninhalt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang noch auf 100° erwärmt und dann das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirt. Das flüssige Reactionsprodukt erstarrt nach mehrstündigem Stehen, wird zwischen Fliesspapier abgepresst und aus gut getrocknetem Benzol umkrystallisirt. Man gewinnt so das obige Chlorid in Krystallen vom Schmelzp. 48°. Die Reinheit des Chlorids ist

aus nachstehenden Analysen ersichtlich. Mit Alkohol liefert das Chlorid den Phenylsulfon-n-buttersäureäthylester (Schmelzp. 60° — 61°).

Analysen:

I. 0,6543 Grm. Substanz gaben 0,3909 Grm. AgCl, entsprechend 0,09769 Grm. Cl = 14,90 % Cl.

II. 0,2802 Grm. Substanz gaben 0,1654 Grm. AgCl, entsprechend 0,040917 Grm. Cl = 14,60 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$C_{10}H_{11}SO_3Cl$:
14,40 % Cl

Gefunden:

I. II.
14,90 % 14,60 % Cl.

p-Tolylsulfonnormalbuttersäurechlorid, $C_{11}H_{13}SO_3Cl$ = $CH_3CH_2CH(SO_2C_7H_7).COCl$. Phosphorpentachlorid wirkt auf die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Verarbeitung geschieht in derselben Weise wie bei dem obigen Chlorid. Das Chlorid bildet ein gelbes Oel. Die Reinigung dieses Oeles gelang nicht vollständig, wie die nachstehenden Analysen zeigen, doch darf man aus der Thatsache, dass das Oel mit Alkohol den bei 41° schmelzenden p-Tolylsulfon-n-buttersäureäthylester liefert, annehmen, dass in dem Oele das obige Chlorid, allerdings nicht völlig rein, vorliegt.

Analysen:

I. 0,6033 Grm. Substanz gaben 0,2585 Grm. AgCl, entsprechend 0,06395 Grm. Cl = 10,60 % Cl.

II. 0,6993 Grm. Substanz gaben 0,2908 Grm. AgCl, entsprechend 0,07194 Grm. Cl = 10,29 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$C_{11}H_{13}SO_3Cl$:
13,62 %

Gefunden:

I. II.
10,6 % 10,29 %.

α -Naphthylsulfon-n-buttersäurechlorid, $C_{14}H_{13}SO_3Cl$ = $CH_3CH_2CH(SO_2C_{10}H_7).COCl$. Die Reaction zwischen der Säure und Phosphorpentachlorid tritt bei 35° — 40° ein. Der vom Phosphoroxychlorid befreite Rückstand wird aus Ligroin umkrystallisirt und liefert dann das Chlorid in feinen, zu Büscheln angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 81° — 82° .

Analyse:

0,1871 Grm. Subst. gaben 0,0875 Grm. AgCl, entspr. 0,02164 Grm. Cl = 11,58 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$C_{14}H_{13}SO_3Cl$:
11,97 % Cl

Gefunden:

11,58 % Cl.

β -Naphthylsulfon-n-buttersäurechlorid, $C_{14}H_{13}SO_3Cl$. Analog dem vorigen Chlorid gewonnen, bildet es, aus Ligroin umkrystallisirt, zu Warzen angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 77° — 78° .

Analyse:

0,2537 Grm. Subst. gaben 0,1246 Grm. AgCl, entspr. 0,030824 Grm. Cl = 12,19 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$C_{14}H_{13}SO_3Cl$:
11,97 % Cl

Gefunden:

12,19 % Cl.

Phenylsulfon-iso-buttersäurechlorid, $C_{10}H_{11}SO_3Cl$
 $= (CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)COCl$. Die Umsetzung zwischen Säure
 und Pentachlorid vollzieht sich bei 80° . Nach dem Abdestilliren
 des Phosphoroxychlorids hinterbleibt ein helles Oel, das nach
 längerem Stehen krystallinisch wird. Zur Reinigung wird es
 nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier aus Benzol um-
 krystallisirt. Das Chlorid schmilzt dann bei 37° .

Analyse:

0,4205 Grm. Subst. gaben 0,2337 Grm. AgCl, entspr. 0,057814 Grm.
 Cl = 13,94 % Cl.

Berechnet auf die Formel

14,40 % C

Gefunden:

13,94 % Cl.

p-Tolylsulfon-iso-buttersäurechlorid, $C_{11}H_{13}SO_3Cl$
 $= (CH_3)_2C(SO_2C_7H_7)COCl$. Bildet sich unter den gleichen
 Bedingungen wie das Phenylsulfonisobuttersäurechlorid. Aus
 Benzol scheidet sich das Chlorid als Oel ab, das nach längerem
 Stehen erstarrt. Der Schmelzpunkt des Chlorides liegt zwischen
 38° und 42° .

Analyse:

0,3722 Grm. Subst. gaben 0,2011 Grm. AgCl, entspr. 0,049749 Grm.
 Cl = 13,38 % Cl.

Berechnet auf die Formel

13,62 % Cl

Gefunden:

13,38 % Cl.

α -Naphthylsulfon-iso-buttersäurechlorid, $C_{14}H_{13}SO_3Cl$
 $= (CH_3)_2C(SO_2C_{10}H_7)COCl$. Pentachlorid wirkt auf die Säure
 erst bei 110° ein. Das Chlorid bildet nach dem Umkrystallisiren
 aus Ligroin kleine rhombische Täfelchen vom Schmelzp. 75° — 76° .

Analyse:

0,2363 Grm. Subst. gaben 0,1084 Grm. AgCl, entspr. 0,026818 Grm.
 Cl = 11,35 % Cl.

Berechnet auf die Formel

11,97 % Cl

Gefunden:

11,35 % Cl.

β -Naphthylsulfon-iso-buttersäurechlorid, $C_{14}H_{13}SO_3Cl$.
 Die Reactionstemperatur liegt bei 85° . Das Chlorid bildet,
 aus Ligroin umkrystallisirt, warzenförmig angeordnete Nadel-
 chen vom Schmelzp. 76° .

Analyse:

0,2149 Grm. Subst. gaben 0,1009 Grm. AgCl, entspr. 0,024961 Grm.
 Cl = 11,61 % Cl.

Berechnet auf die Formel

11,97 % Cl

Gefunden:

11,61 % Cl.

Man sieht aus den angeführten analytischen Daten, dass
 mit Ausnahme des p-Tolylsulfonnormalbuttersäurechlorids alle
 Chloride sich leicht und glatt bilden, und ihre Reinigung keine
 Schwierigkeiten bietet.