Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindungen einiger Phenole;

von

C. Schall.

Ueber das Analogon der Kolbe'schen Reaction, statt Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd auf trocknes Phenolnatrium einwirken zu lassen, ist, meines Wissens, zuletzt von L. Haitinger¹⁾, aber ohne wesentlichen Erfolg gearbeitet worden. Dass das Anhydrid der schwefligen Säure sich mit dem Phenolnatrium im Sinne der Gleichung:

verbinden wird, könnte man vielleicht schon daraus schliessen, dass nach Hölzer²⁾ Schwefeldioxyd mit freiem Phenol und in der Kälte reagirt.

In der That vollzieht sich die Gleichung (I) in Wirklichkeit ganz glatt und unter lebhafter Wärmeentwicklung. Es haben daher das entstandene Salz sicher schon mehrere Experimentatoren in Händen gehabt.

Dasselbe ist nun nicht dem phenolkohlensauren Natrium analog constituirt, sondern stellt das Natriumsalz des noch nicht beschriebenen Phenylesters der unsymmetrischen schwefligen Säure vor³⁾:

¹⁾ Wien. Mon. 4, 165—175.

²⁾ Dies. Journ. [2] 25, 463.

³⁾ Das Schwefelatom des Anhydrids zeigt also bei der Einlagerung in das Molekül des Phenolnatriums grössere Verwandtschaft, so zu sagen, zu dessen Natrium als zu dessen Sauerstoffatom. Das Umgekehrte ist bei dem Kohlenstoffatom des Kohlendioxyds der Fall.

Das letzte Schema erweist sich nun dadurch als das dem Salz zukommende, weil:

1. Alle Umlagerungsversuche, analog den bekannten mit phenolkohlensaurem Natrium, scheiterten. 2. Das dem benzolsulfonsaurem Natrium metamere Natriumsalz mit Alkyljodiden die noch unbekannten Alkylsulfonsäurephenylester liefert.¹⁾

Diese Umsetzung ist aber durchaus keine glatte, sondern von einer zweiten Reaction begleitet, die bezüglich ihrer Ausgangsprodukte stets gleich intensiv (für R = Methyl bis Propyl) auftritt:

d. h. es bildet sich neben Jodnatrium und Schwefeldioxyd ein Phenoläther.

Schliesslich entsteht in allen Fällen eine braune, wenig einladende Substanz, deren Menge in dem Maasse rasch anwächst, als R kohlenstoffreicher wird. Ist R = Propyl, so haben wir in diesem braunen Körper das Hauptprodukt der Umsetzung des Natriumsulfonsäurephenylesters mit dem Alkyljodid. Daneben entsteht etwas Propylphenyläther und in ganz geringer Menge der Propylsulfonsäurephenylester. — Gleichung (II) lässt sich also für R = Butyl so gut wie nicht mehr verwirklichen.

Acetylchlorid reagirt in der Kälte nur träge auf das Estersalz, indem das Natrium desselben durch Acetyl ersetzt wird. Die entstandene Verbindung zerlegt sich aber bei der Destillation, selbst unter vermindertem Druck, indem Schwefeldioxyd entweicht und Essigsäurephenylester sich bildet:

Unter den nach Gleichung (II) dargestellten Sulfonsäureestern zeigt der Methylsulfonsäurephenylester die Eigenthümlichkeit, dass Brom, unter verschiedenen Bedingungen auf letzteren einwirkend, stets in den Phenylkern geht. Ebenso verhält sich die Nitrogruppe.

¹⁾ Phenolkohlensaures Natrium ergiebt bei 120° mit Methyljodid Salicylsäuremethylester.

Wie Phenolnatrium reagiren p-Kresol-, α - und β -Naphtholnatrium gegen Schwefeldioxyd.¹⁾ Es scheinen sich demnach die Natriumsalze der Monoxybenzole allgemein mit dem Säureanhydrid zu verbinden.

Die Erzielung von alkylirten Sulfonsäureestern nach Gleichung (II) gelingt nur noch bei dem Natriumsulfonsäure-p-kresylester. Die Natriumverbindungen des Sulfonsäure- α und - β -Naphthylesters setzen sich mit Alkyljodiden nicht mehr im erwähnten Sinne um.

Es ist schliesslich bemerkenswerth, dass Resorcinnatrium, also ein Dioxybenzol, unter Zimmerwärme, bei welcher Phenolnatrium lebhaft Schwefeldioxyd absorbirt, von letzterem ganz unangegriffen bleibt.

Die vorliegenden, allgemeineren Ergebnisse sind das Resultat einer auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung ausgeführten Untersuchung von Hrn. stud. K. Kopp, über die ich mir in Nachfolgendem zu berichten erlaube.

Bereitung des Natriumsulfonsäurephenylesters. Nach H. Kolbe getrocknetes Phenolnatrium (s. auch Ber. 16, 1897) wird in eisernen Röhren durch Ueberleiten von trockenem Schwefeldioxyd mit demselben in Reaction gebracht. Das auf gewöhnliche Temperatur erkaltete Salz nimmt das einströmende Gas so lebhaft und unter so starker Wärmeentwicklung auf, dass stellenweise Bräunung der Masse eintritt und Umwicklung der Röhren mit feuchten Tüchern geboten erscheint. Erst nach Vollendung der Absorption tritt der Geruch nach Schwefeldioxyd an dem der Gasentwicklungsflasche entgegengesetzten Röhrenende auf, zugleich wird die röthliche Farbe des Phenolnatriums allmählich schwach gelblichweiss und dasselbe verwandelt sich in ein leichtes, hygroskopisches Pulver. Nach Gleichung (I) (S. 241) verlangen 60 Grm. trocknes Phenolnatrium 33,1 Grm. wasserfreies Schwefeldioxyd zur vollständigen Umsetzung in Natriumsulfonsäurephenylester. Bei Verwendung des angegebenen Gewichts Phenolnatrium war in der That die Absorption mit Aufnahme von 33 Grm. trockenem Schwefeldioxyd beendet.

¹⁾ Unter Entstehung von Natriumsulfonsäure-p-kresyl-, resp. α - und β -Naphthylester.

Das erhaltene Produkt ist nur in Wasser und zwar zu-
meist klar, kaum in Alkohol löslich. In ersterem tritt, nament-
lich bei älteren Präparaten, Abscheidung von Phenol ein,
wohl unter Bildung von Natriumbisulfit.

Salzsäure zersetzt in Phenol, Schwefeldioxyd und Chlornatrium.

Erhitzen des Estersalzes im Rohr auf verschiedene Tem-
peraturen (130° — 190°) führte zu reichlicher Schwefeldioxyd-
entwicklung und braunen, schmierigen, wasserunlöslichen, aber
durch Alkalilauge aufnehmbaren Massen. Daneben blieb etwas
Sulfonsäureester unzersetzt.

Ueberleiten von Schwefeldioxyd über auf 180° erwärmtes
Phenolnatrium veranlasste Zersetzung und Bildung von Ester-
salz, bei noch höherer Temperatur (gegen 300°) diejenige
hochschmelzender, amorpher, dunkler Massen.

Im Laufe mehrerer Tage wirkt Acetylchlorid auf das in
absolutem Aether suspendirte Estersalz wie in der Einleitung
(S. 242) angegeben.

Methansulfonsäurephenylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$.
Es wurden 25 Grm. Natriumsulfonsäurephenylester mit 25 Grm.
Methyljodid 3—4 Stunden lang im Rohr auf 190° erhitzt. Die
neben freiem Schwefeldioxyd erhaltene dunkel- bis braungelbe,
teigige Masse verwandelt sich, auf Wasserzusatz hin, in ein
schweres, braunes Oel. Verrührt man dieses mit verdünnter
Natronlauge, so ergeben sich ölige, braungefärbte Krystalle.
Ihre Reinigung erfolgt: 1. durch Behandlung mit Wasser-
dampf, wobei zuerst Anisol, dann die Krystalle übergehen und
ein brauner, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht auf-
nehmbarer Körper zurückbleibt, oder 2. nach dem Absaugen
durch Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Kochen mit Thier-
kohle; der Alkohol lässt erwähnte braune Substanz zurück. Es
schiessen weisse, bei 61° — 62° schmelzende Blättchen (20% vom
Gewicht des angewandten Estersalzes) an, in den Mutterlaugen
bleibt das Anisol (s. Gleichung III, S. 242).

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3$:
C	48,98	48,91	—	—	48,84 %
H	4,84	4,74	—	—	4,65 „
S	—	—	18,74	18,85	18,60 „

Eine Dampfdichtebestimmung unter 197,7 Mm., resp. 118,5 Mm. und 119,3 Mm. Druck ergab entsprechend die Werthe 6,017—6,107 und 5,9698, berechnet 5,964 (auf Luft bezogen). Mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser bis zur klaren Lösung gekocht, findet Spaltung des Esters in Phenol und methansulfonsaures Alkali, resp. Baryum statt. Nachdem das erste durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt und ausgeäthert, ergab das letzte:

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba} + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$
Ba	38,48	38,68	38,7 %
H ₂ O (bei 110°—115° ausgetr.)	7,63	7,65	7,63 „

Der Ester krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, ist sublimirbar und siedet bei 279° (uncorr.) unter Atmosphärendruck. In kaltem Ligroin und Wasser sehr schwer, leicht in Benzol, Aether, Chloroform, absolutem Alkohol, ebenso in conc. Schwefelsäure bis 150° unzersetzt löslich. Verdünnte, siedende Salpetersäure greift nicht an, wohl aber rauchende.

Methansulfonsäure-p-bromphenylester,

Es werden 5 Grm. gepulverter Ester in 6 Grm. Brom in kleinen Antheilen kalt eingetragen und bei nachlassender Bromwasserstoffentwicklung bis zum Sieden des Halogens am Kühler erwärmt. Entweicht kein Gas mehr, so lässt man die noch warme Reaktionsmasse in kaltes Wasser einfließen, behandelt die krystallinische oder ölige Fällung mit etwas Binatriumcarbonatlösung und krystallisirt aus Alkohol um. Den Harnstoffkrystallen ähnliche Säulen vom Schmelzpunkt 83°

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \text{Br}$
C	33,55	—	33,47 %
H	2,97	—	2,79 „
Br	—	31,79	31,87 „

Die Substanz ist leicht in kaltem Aether, Benzol und Chloroform, mässig in Weingeist löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Verseifung durch Alkalien liefert, neben methansulfonsaurem Salz, Parabromphenol (übergeführt in das bei 88° schmelzende o-Nitroderivat von Hübner und

Brenken, Ber. 6, 171). — Wendet man zur Zerlegung alkoholisches Kali an, so bildet sich in kleiner Menge Hydrochinondiäthyläther, indem ein anisähnlicher Geruch auftritt.

Weiteres Erhitzen mit Brom, selbst auf 180° im Rohr, verändert den monobromirten Ester nicht mehr.

Methansulfonsäuretetrabromphenylester,

Man löst 3 Grm. monobromirten Ester in ca. 8 Grm. Brom, giebt vorsichtig ca. 3 Grm. geschmolzenes Aluminiumbromid zu und erwärmt am Kühler 1—2 Stunden lang auf 60°—70°. Nach Verjagung des Broms ist mit verdünnter Natriumbisulfidlösung zu verrühren, worauf man eine gelbe, krystallinische Masse erhält, die gewaschen, mit Salzsäure ausgekocht und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (um von niedriger bromirtem Ester zu trennen) weisse, seidenglänzende, bei 164°—165° schmelzende Nadelchen liefert.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{HBr}_4$:
C	17,29	—	17,21 %
H	1,05	—	0,82 „
Br	—	65,48	65,57 „

Leicht von kaltem Benzol, warmem Alkohol und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. — Bei der Verseifung entsteht ein Tetrabromphenol, dem die Constitution

zukunft kommen kann.

Da vom Monobromester, der Parabromphenol bei der Zerlegung giebt, ausgegangen wurde, so kann es sich nur um Schema 2 oder 3 handeln. Ersteres entspricht dem Tetrabromphenol von Körner (Ann. Chem. 137, 209) und Benedict (Ann. Chem. 199, 128), welches bei 118°—120° schmelzen soll, wie eine wiederholte Darstellung bestätigte. Das hier beschriebene Tetrabromphenol verhielt sich zwar dem Körner-Benedict'schen ganz gleich, verflüssigte sich aber bei 128°—129° (aus verd. Alkohol).

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_2Br_4O$:
C	17,68	17,56 %
H	0,96	0,49 „

Dem tetrabromirten Ester kommt daher vielleicht das Schema $CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_6HOHBrBrBrBr$ zu.

Methansulfonsäurepentabromphenylester,
 $CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_6Br_5$.

3 Grm. Monobromester, in 20 Grm. Brom gelöst, werden mit 10 Grm. geschmolzenem Aluminiumbromid am Kühler auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erwärmt und alsdann der Halogenüberschuss bei gleicher Temperatur abgedampft. Nach dem Verreiben mit verdünnter Natriumbisulfatlösung und Umkrystallisation aus Alkohol, weisse, bei 171° schmelzende Nadelchen.

	Gefunden:		Berechnet für $CH_3 \cdot SO_2 \cdot OCB_5$:
	1.	2.	
C	14,94	—	14,81 %
H	0,53	—	0,53 „
Br	—	70,67	70,55 „

Bei der Verseifung mit Kalilauge entsteht Pentabromphenol, am Verhalten und Schmelzpunkt 226° — 227° der aus Schwefelkohlenstoff anschliessenden Krystalle erkannt.

Durch Erhitzen von Monobromester mit Brom und Aluminiumbromid im Rohr auf 100° erfolgt, nachdem fünf Bromatome in dem Phenylkern eingetreten, schliesslich die Spaltung des Esters, indem Pentabromphenol auftritt.

Methansulfonsäure-p-nitrophenylester,

2,3 Grm. reinen Salpeter in 10 Grm. conc. Schwefelsäure fügt man zu einer gekühlten Lösung von 5 Grm. Methansulfonsäurephenylester in 12 Grm. der gleichen Säure. Nach 24stündigem Stehen ist auf Eiswasser zu giessen und der ausfallende Nitrokörper aus Benzol umzukrystallisiren. Schmelzpunkt 94° — 95° .

	Gefunden:		Berechnet für $CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_4NO_2$:
	1.	2.	
C	38,98	—	38,71 %
H	3,50	—	3,23 „
N	—	6,64	6,45 „

Leicht in warmem Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig aufnehmbar und bei der Verseifung mit kochender Kalilauge Paranitrophenol liefernd.

Methansulfonsäureparamidophenylester,

Der eben erwähnte Nitrokörper lässt sich in eisessigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure leicht reduciren. Man fällt alsdann die entstandene Amidoverbindung unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit conc. Natronlauge und krystallisiert aus Benzol um. Weisse bei 89°—90° schmelzende Nadelchen.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$:
C	45,13	—	44,92 %
H	5,07	—	4,81 „
N	—	7,52	7,49 „

Mässig in warmem Alkohol und Aether löslich. Mit siedendem Essigsäureanhydrid und aus Weingeist erhält man daraus den Methansulfonsäureparacetamidophenylester $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \overset{(1)}{\text{O}}\text{C}_6\text{H}_4\overset{(4)}{\text{N}}\text{HCOCH}_3$. Nadelchen, bei 177° bis 178° schmelzend.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4(\text{NHCOCH}_3)$:
C	47,50	—	47,16 %
H	5,20	—	4,81 „
N	—	6,09	6,11 „

Methansulfonsäure-o-p-dinitrophenylester,

Zu der schon erwähnten Lösung des Esters in conc. Schwefelsäure (S. 247) giebt man langsam eine solche von 6,1 Grm. Salpeter in 25 Grm. Säure. Darauf folgende Behandlung wie bei dem Mononitroderivat, nur wird aus Alkohol umkrystallisiert. Blättchen, bei 82°—84° schmelzend.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$:
C	32,29	—	32,06 %
H	2,45	—	2,29 „
N	—	10,72	10,69 „

Leicht in warmem Aether, Alkohol und Eisessig aufnehmbar. Giebt bei der Verseifung o-p-Dinitrophenol.

Methansulfonsäure-o-p-diamidophenylester,

Die vorerwähnte Dinitroverbindung wird wie das Mononitroderivat reducirt und aus Aether umgelöst. Nadelchen, unter schwacher Bräunung bei 103°—104° schmelzend, an der Luft sich allmählich färbend. In warmem Benzol, Chloroform, Alkohol mässig aufnehmbar, mit letzterem, wenn unrein, leicht verschmierend.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NH}_2):$
C	41,81	—	41,59 %
H	5,20	—	4,95 „
N	—	13,83	13,86 „

Geht mit Essigsäureanhydrid bei 150° über in:

Methansulfonsäure-o-p-diacetdiamidophenylester,

Aus Alkohol feine, verfilzte Nadelchen, unter schwacher Bräunung bei 236°—237° schmelzend.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_3(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O})(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}):$
C	46,43	—	46,15 %
H	5,18	—	4,90 „
N	—	9,97	9,79 „

Aethansulfonsäurephenylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$.

Es sind 25 Grm. Natriumsulfonsäurephenylester mit der gleichen Menge Aethyljodid vierstündig auf 180° zu erhitzen. Der dunkelgelbe, teigige Rohrinhalt wurde, nach entsprechendem Wasserzusatz, mit überhitztem Dampf destillirt. — Es gehen zunächst Aethyljodid und Phenol über, sodann folgt¹⁾ Phenetol. (s. Gl. III, S. 242). Nach diesem zeigt sich ein schwefelhaltiges, im Wasser der nun gewechselten Vorlage zu Boden sinkendes Oel. Man treibt über, solange noch etwas übergeht und behält eine beträchtliche Menge braunschwarzer, harziger Substanz im Destillationskolben zurück.

Das gewonnene Oel, der fractionirten Destillation unterworfen, siedet grösstentheils zwischen 270°—290° unter Gelb-

¹⁾ Eine der 2. Darstellungsmethode des Methansulfonsäurephenylesters analoge (S. 244) ist hier nicht anwendbar.

färbung. Man nimmt nun in Aether auf, schüttelt mit verdünnter Natronlauge, welche geringe Mengen eines phenolartigen Körpers aufnimmt, und treibt zum zweiten Male über, wobei man engere Grenzen, 286° — 288° , erhält. Dies Verfahren ist zu wiederholen und am besten noch einmal unter vermindertem Druck zu destilliren.

Das so sich ergebende, schwach gelblich gefärbte Oel von eigenthümlichem Geruch erstarrt in einer Kältemischung, wird aber bei Zimmerwärme sofort wieder flüssig. Erst nach längerem Stehen im Eiskasten tritt eigentliche Krystallisation ein. Nun erst gelingt es, aus warmem Aether, unter Ligroinezusatz bis zu beginnender Trübung, umzukrystallisiren. Weisse Blättchen, bei 34° — 35° schmelzend.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_2H_5SO_2 \cdot OC_6H_5$:
C	51,61	—	51,61 %
H	5,31	—	5,33 „
S	—	17,38	17,20 „

Der Ester kocht unter Atmosphärendruck bei 287° bis 288° , ist leicht in kaltem Benzol, sowie Alkohol löslich. Er verseift sich zu Aethansulfonsäure und Phenol. Ausbeute weit weniger gut als bei dem Methansulfonsäureester.

N-Propansulfonsäurephenylester,
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_5$.

Darstellung mittelst N-Propyljodid, wie schon angegeben (S. 244 u. 249). Der Versuch ist geglückt, wenn der Rohrinhalt dunkelbraun und teigig aussieht.¹⁾ — Mit überhitztem Wasserdampf gehen zunächst Propyljodid und Phenol, sowie Propylphenyläther über, dann folgt, verhältnissmässig langsam zur Vorlage gelangend, der neue Ester, dessen Ausbeute äusserst gering war. Im Kolben bleibt eine grosse Menge eines schwarzbraunen, schmierigen, bald erstarrenden Körpers zurück. — Das Oel erfuhr genau dieselbe Reinigung, wie sie bei dem Aethansulfonsäureester angegeben, nur dass durchgängig unter vermindertem Druck destillirt wurde, da sonst nicht unbeträchtliche Zersetzung unter Schwefeldioxydentwicklung stattfindet.

¹⁾ Unter noch nicht ermittelten Bedingungen findet man ihn zuweilen bröcklich, schwarz und glänzend, sowie von sehr unangenehmem Geruch. Er liefert dann keinen Propansulfonsäureester.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_3H_7 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_5$:
C	54,42	—	54,00 %
H	6,21	—	6,00 „
S	—	15,69	16,00 „

Braunes, dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel, nur in Ligroin und Wasser, selbst in der Wärme schwer löslich; es liefert bei der Verseifung Propansulfonsäure und Phenol.

Natriumsulfonsäure-p-kresylester,

Entsteht aus Parakresolnatrium (nach Ihle, dies Journ. [2] 14, 456, bereitet) genau in gleicher Weise wie der Natriumsulfonsäureester aus Phenolnatrium durch Ueberleiten von Schwefeldioxyd und zeigt auch genau das gleiche Verhalten des letztgenannten Esters.

Methansulfonsäure-p-kresylester

Von 25 Grm. des Estersalzes und Jodmethyls ausgehend, wurde diesmal 15 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der zum Theil krystallinische Rohrinhalt wandelt sich auf Wasserzusatz in ein dickliches Oel um. Durch Verrühren mit verdünnter Natronlauge (zur Entfernung von Kresol) und namentlich durch Hinzufügen eines Kryställchens des Methansulfonsäurephenylesters erstarrt alsbald der grösste Theil. Der abgesaugte flüssige Rest ist Kresylmethyläther.¹⁾ Krystallisirt man das Feste aus Alkohol um, so erhält man, selbst unter Zuhülfenahme von Thierkohle, nur gelbliche Abscheidungen. Es ist daher im luftverdünnten Raum zu destilliren und wiederholt umzukrystallisiren, ehe sich weisse Würfel vom Schmelzpunkt $44,5^\circ$ — 46° bilden.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$CH_3 \cdot SO_2 \cdot OC_7H_7$:
C	51,29	—	51,61 %
H	5,18	—	5,88 „
S	—	17,12	17,20 „

Bei der Schwefelbestimmung nach Carius ist der Rohrinhalt einzutrocknen und mit Alkali und Salpeter zu schmelzen, da sonst nicht aller Schwefel oxydirt wird.

¹⁾ Derselbe enthält noch etwas des Sulfonsäureesters, von dem er durch fractionirte Destillation angenähert zu befreien. Vollständig geschieht dies durch Kochen mit Kalilauge.

Der Ester siedet bei 295° (uncorr.) nicht ganz unzersetzt, doch thut er dies bei 260° — 264° unter 207 Mm. Druck. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirbar, in der Kälte sehr schwer in Ligroin und Wasser, mässig in Alkohol löslich. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine Eisessiglösung des Esters, oder von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure auf letzteren selbst wird die Methylgruppe im Kresylkern oxydirt und es entsteht:

Methansulfonsäure-p-carboxylphenylester,

Weisse Nadelchen, bei 224° schmelzend, in Aether und warmem Alkohol reichlich löslich.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}_2$:
C	44,41	—	44,44 %
H	3,78	—	3,70 „
S	—	15,03	14,82 „

Natriumsulfonsäure- α -naphtylester,

Es wurde α - und β -Naphtolnatrium analog dem Phenolnatrium dargestellt, nur trocknete man bei 250° statt 300° im Wasserstoffstrom.

α -Naphtolnatrium absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Schwefeldioxyd unter geringer Erwärmung. Bei Erhitzung der so erhaltenen Verbindung mit Methyljodid auf 170° entsteht jedoch stets eine schmierige, schwarze, nicht zu verarbeitende Masse.

Natriumsulfonsäure- β -naphtylester,

β -Naphtolnatrium absorbirt bei Zimmerwärme ebenfalls Schwefeldioxyd, doch konnte hierbei Selbsterhitzung nicht beobachtet werden.

Bei Einschluss des Reaktionsproduktes mit Methyljodid trat nur der bei 72° schmelzende Methyläther des β -Naphtols auf. (Gl. III S. 242.)

Schwefeldioxyd und Resorcinatrium wirken unter den S. 243 geschilderten Bedingungen nicht aufeinander ein.

Um zu einem dem phenolkohlensauren Natrium analog constituirten phenolschwefligsauren Natrium zu kommen, ist demnach das Ueberleiten von Schwefeldioxyd über Phenolnatrium unbrauchbar. Vielleicht dürfte Thionylchlorid mit Phenol oder Phenolnatrium unter gewissen Bedingungen den Diphenylester der symmetrischen schwefligen Säure liefern, der in der Kälte mit Kalihydrat analog dem Diäthylester (Warlitz¹⁾, Ann. Chem. 143, 75) das dem phenolkohlensauren Natrium entsprechende schwefligsaure Salz zu erzeugen vermöchte (unter Phenol-, resp. Alkoholabspaltung).

Zürich, Universitätslaboratorium, Abth. Prof. V. Merz.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXII. ana-Chlorchinolin²⁾;

von

Ad. Claus und K. Junghanns.³⁾

Dass bei der nach Skraup ausgeführten Behandlung von m-Chloranilin die beiden metaständigen Chlorchinoline neben einander entstehen, ist zuerst von La Coste⁴⁾ festgestellt worden, der auch die Trennung beider durch Darstellung der doppeltchromsauren Salze als die einfachste und bequemste erkannte. Später hat Freydl⁵⁾ die Untersuchungen La Coste's wiederholt und das ana-Chlorchinolin auch aus dem von Claus und Kramer⁶⁾ zuerst dargestellten ana-Nitrochinolin über die Amido- und Diazo-Verbindung hergestellt, schliesslich aber offenbar seine Präparate verwechselt und die aus dem meta-Chlorchinolin erhaltenen Derivate dem ana-Chlorchinolin und umgekehrt (siehe folgende Abhandlung) zugeschrieben.

¹⁾ Derjenige der unsymmetrischen: R. Otto, Ber. 19, 1832.

²⁾ Fortsetzung von dies. Journ. [2] 48, 135.

³⁾ Karl Junghanns, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1890.

⁴⁾ Ber. 18, 2940.

⁵⁾ Wien. Mon. 8, 583.

⁶⁾ Ber. 18, 1246.