

115. Zoltán Földi:
Über die thermische Zersetzung der Sulfonsäure-ester.

(Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Vor einiger Zeit habe ich gelegentlich einer Arbeit über Sulfonsäure-ester¹⁾ auf die merkwürdige Thermolabilität des Benzol-sulfonsäure-allylesters hingewiesen. Dieser Ester zersetzt sich nämlich um 180° explosionsartig unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung in Benzol-sulfonsäure und ein Kohlenwasserstoff-Spaltprodukt, demzufolge er nur in einem Vakuum destillierbar ist, bei welchem der Siedepunkt weit unter der obigen Zersetzung-Temperatur liegt. So läßt er sich unter 1 mm Druck in kleineren Mengen unzersetzt destillieren: Sdp.₁ 120—122°. Die Zersetzung erfolgt auch bei längerem Aufbewahren des Esters; z. B. ist nach einjährigem Stehen die Spaltung fast quantitativ. Von den Spaltprodukten wurde das eine, die Benzol-sulfonsäure, oft in solcher Reinheit erhalten, daß die Säure beim Berühren des ölichen Zersetzung-Gemisches sofort auskristallisierte. Das andere Spaltprodukt, das einen amorphen, polymeren Kohlenwasserstoff darstellt, konnte trotz aller Mühe nicht in krystallinische Form gebracht werden. Es enthält keine mehrfache Bindungen, da Brom nur substituierend und nicht addierend einwirkt. Auch Permanganat greift es schwer an. Es ist fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Pyridin, in welchem es sich gut löst. Die Molekulargewichts-Bestimmung in Pyridin gab Zahlen um 2400, als Zeichen einer sehr weitgegangenen Polymerisation. Versuche, durch oxydativen Abbau oder durch Kalischmelze das hochpolymere Molekül in kleinere zu zerlegen, führten zu wenig erfreulichen, nicht identifizierbaren Abbauprodukten. Ebenfalls erfolglos blieben die Versuche, die Zersetzung des Allylestes unter abgeänderten Versuchs-Bedingungen so zu leiten, daß das primäre Kohlenwasserstoff-Spaltprodukt in seiner ursprünglichen Gestalt gefaßt werden konnte, da der Kohlenwasserstoff von dem anderen Spaltprodukt, der Benzol-sulfonsäure, sofort polymerisiert wird. Die Anwendung von Lösungsmitteln, wie auch von Magnesia oder Zinkoxyd, bei der Zersetzung blieb ebenfalls ohne Nutzen.

Trotz erheblichen Aufwandes an Mühe und Arbeit erfuhr ich daher über den näheren Verlauf der Spaltung, besonders über die Eingriffsstelle in die Allylgruppe, nichts Wesentliches. In Anbetracht der ungemeinen Empfindlichkeit des primären Kohlenwasserstoff-Spaltproduktes gegen Benzol-sulfonsäure erscheint wohl die Annahme am besten begründet, daß das zur Bildung der Benzol-sulfonsäure nötige Atom Wasserstoff von dem α -ständigen Kohlenstoff der Allylgruppe abgelöst wird. Das entstandene Radikal, Vinyl-methylen, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}<$, paart sich mit einem zweiten solchen Radikal zu 1.3.5-Hexatrien, das bekanntlich²⁾ durch Schwefelsäure oder Benzol-sulfonsäure zu einem amorphen Pulver polymerisiert wird. Der so gedeutete Reaktionsverlauf, d. h. das Abspalten eines α -ständigen Wasserstoffs, ist um so mehr wahrscheinlich, als die Vinylgruppe durch ihre starke Valenz-Beanspruchung einen lockeren Einfluß auf die Haftfestigkeit der benachbarten Methylen-Wasserstoffe ausübt.

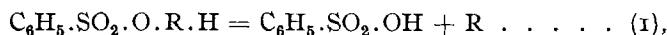
¹⁾ B. 53, 1837 [1920].

²⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. London 91, 814.

Nicht unerwähnt bleibe auch, daß eine der Claisenschen Umlagerung von Phenol-allylättern analoge Reaktion, d. h. eine Einwanderung des Allyls in den Benzolkern, bei der Zersetzung des benzol-sulfonsauren Allyls nicht im geringsten stattfindet. Wendet man aber bei der Zersetzung als Verdünnungsmittel Xylool an, so tritt das sich vorübergehend bildende, ungesättigte Radikal an das Xylool unter Entstehung hochsiedender, ungesättigter Kohlenwasserstoffe — eine merkwürdige Reaktion, über die bisher noch nichts Näheres in Erfahrung gebracht werden konnte.

Um die Zersetzung bei anderen, für die Verfolgung der Reaktion besser geeigneten Sulfonsäure-estern untersuchen zu können, wurde nunmehr die Zersetzung folgender Ester untersucht: Toluol-*p*-sulfonsäure-methyl-ester, Benzol-sulfonsäure-methyl-, -äthyl-, - β -chloräthyl-, - β,β' -dichlorisopropyl- und -benzylester, ferner *O,O'*-Dibenzolsulfonyl-glykol, Benzolsulfonylbenzoin und Benzolsulfonyl-mandelsäure-äthylester. Alle diese Ester erwiesen sich mehr oder weniger thermolabil, mit Ausnahme der Methylester, die im Vergleich zu den Äthylestern merkwürdigerweise als äußerst stabil befunden wurden: Beide Methylester destillieren unter gewöhnl. Druck unzersetzt.

Bei den übrigen Estern verläuft die Zersetzung ausnahmslos so, daß dem veresterten Alkyl oder Aralkyl ein für die Rückbildung der Benzol-sulfonsäure notwendiges Atom Wasserstoff entzogen wird, im Sinne der Gleichung:



in welcher R.H ein einfaches oder substituiertes Alkyl oder Aralkyl bedeutet. Die Menge der nach dieser Gleichung gebildeten Sulfonsäure kommt bei den meisten der untersuchten Ester der theoretischen nahe. Das andere Spaltprodukt, das im Entstehungszustand wohl auch hier ein zweiwertiges Kohlenwasserstoff-Radikal darstellt, lagert sich dann wiederum in ein Olefin oder in einen cyclischen Kohlenwasserstoff um, die sich oft noch nachträglich stark polymerisieren. Diese Polymerisation wird auch in diesen Fällen durch das andere Spaltprodukt, die Benzol-sulfonsäure, bewirkt, so daß die primären, ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur dann faßbar sind, wenn sie der weiteren Einwirkung der Sulfonsäure entzogen werden können.

Der nähere Mechanismus der in Gleichung 1 wiedergegebenen Reaktion, namentlich die Frage, welches Wasserstoffatom des Radikals R.H an der Ergänzung des Sulfonsäure-Restes zur Sulfonsäure teilnimmt, konnte nur bei einigen Estern sichergestellt bzw. beantwortet werden. Bei dem Äthylester ist es das β -ständige Kohlenstoffatom, von welchem sich das Wasserstoffatom ablöst, da die Zersetzung — in fast der berechneten Menge — Äthylen liefert. Wäre das α -ständige Kohlenstoffatom dehydriert, so müßte das entstandene Äthyliden in Buten-2 oder in Cycloparaffine umgewandelt werden. Letztere wurden aber nur in sehr untergeordneter Menge beobachtet. Bei den β -Chlor-äthyl- und β,β' -Dichlor-isopropyl-estern sind gleichfalls hauptsächlich die zur Ester-Bindung β -ständigen Kohlenstoffatome dehydriert, da Vinylchlorid bzw. γ -Chlor-allylchlorid die Haupt-Spaltprodukte bilden. Die Zersetzung der halogenierten Ester ist aber weniger glatt als die des Äthylesters. Noch viel unbefriedigender verläuft die Spaltung des Dibenzolsulfonyl-glykols. Spaltprodukte sind — neben Benzol-sulfonsäure — Acetylen und Acetaldehyd (Paraldehyd). Acetylen entsteht nach der sich zweimal abspielenden Reaktion nach Gleichung 1, während

der Aldehyd seine Bildung sekundären Vorgängen — Verseifung des intermediär entstehenden Vinylesters oder Hydratisierung des Acetylens — verdankt.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten des Benzylesters bei der Zersetzung. Während nämlich der Methylester, wie erwähnt, eine überraschende Hitze-Beständigkeit aufweist, verschwindet diese Resistenz beim Substituieren eines Methyl-Wasserstoffs durch Phenyl in ebensolchem Maße, wie es beim Austausch eines Methyl-Wasserstoffs gegen Vinyl zu beobachten war. Phenyl und Vinyl sind in dieser Hinsicht ziemlich gleichwertig, da die Thermo-labilität des Benzylesters der des Allylestes gleichkommt. In Übereinstimmung mit dem Verhalten des Allylestes und abweichend von den übrigen vorerwähnten Estern, liefert auch bei dem Benzylester das α -ständige Kohlenstoffatom den zur Sulfonsäure-Bildung nötigen Wasserstoff nach der Gleichung:



Die Benzyliden-Gruppe polymerisiert sich dann zu cyclischen Kohlenwasserstoffen. Während aber beim Allylester nur das Endprodukt der Polymerisation, ein hochmolekularer, amorpher Stoff, gefaßt werden konnte, gelang es bei dem Benzylester, niedrig molekulare Zwischenprodukte der Polymerisation, phenylierte Cycloparaffine, zu erhalten.

Es sei noch erwähnt, daß konz. Schwefelsäure und wasser-freie Benzolsulfonsäure, auch in minimalen Mengen, die Zersetzungstemperatur stark herabsetzen. Konz. Salzsäure und Eisessig zeigen diese Wirkung dagegen nicht.

Beschreibung der Versuche.

Zersetzungsversuch mit benzol-sulfonsaurem Methyl.

Dieser Ester ist thermostabil; er destilliert ohne jede Zersetzung unter gewöhnlichem Druck scharf bei $278-280^\circ$ (unkorr.). Das Destillat ist vollkommen wasserhell und neutral.

Zersetzungsversuch mit *p*-toluol-sulfonsaurem Methyl.

Auch dieser Ester ist hitze-beständig; er siedet unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 292° (unkorr.). Das Destillat erstarrt beim Einimpfen, zeigt den richtigen Schmp. 28° und ist neutral gegen Lackmus, während der Rückstand infolge spurenweiser Zersetzung sauer reagiert. Um die Größenordnung dieser Zersetzung festzustellen, wurde die Destillation von 9.52 g Ester in einem Apparat ausgeführt, der mit einem mit Kalilauge beschickten Eudiometer verbunden war. Die Destillation wurde im Kohlensäure-Strom ausgeführt. Die Menge der aufgefangenen Gase betrug nur 1.5 ccm.

Zersetzung von benzol-sulfonsaurem Äthyl.

Die Zersetzung wurde in einem Destillationsapparat ausgeführt, der mit einem kleinen Gasometer verbunden war, um die entwickelten Gase aufzufangen. Diese passierten eine eisgekühlte Vorlage. Ein Thermometer tauchte in die zu zersetzende Flüssigkeit ein. 9.4 g sulfonsaures Äthyl wurden zersetzt. Über 210° fand eine ruhige, regelmäßige Gasentwicklung statt. Die Temperatur wurde möglichst niedrig gehalten, um Verkohlung zu vermeiden. Als Nebel erschienen, brach man das Erhitzen ab. Gewichtsverlust des Destillierkolbens: 1.4 g, d. h. genau der theoretische Betrag. Der Rückstand löste sich im Wasser (abgesehen von wenig Verkohltem) und enthielt 6.92 g Benzol-sulfonsäure (87% d. Th.). Das Volumen des im Gasometer aufgesammelten Gases betrug bei 20° und 750 mm 850 ccm, d. h. die Menge

des Äthylens war = rund 80 % der theoretischen. In der gekühlten Vorlage sammelten sich 0.3 g einer Flüssigkeit, die nach schwefliger Säure roch und sich nicht mit Wasser mischte. Nach dem Auswaschen mit verd. Natronlauge war ein starker Geruch nach Ligroin wahrnehmbar. Das spez. Gewicht lag unter 0.91. Ein Teil des Äthylens muß demnach durch die Benzolsulfonsäure zu flüssigen Kohlenwasserstoffen polymerisiert worden sein.

65.6 ccm der im Gasometer aufgesammelten Gase wurden in eine Bunte-Bürette übergeführt und mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. wäßriger Brom-Lösung durchgeschüttelt. Hierbei wurde das Gas fast vollständig absorbiert (zurück blieben nur 2.5 ccm). Verbraucht wurden 49.5 ccm der Brom-Lösung, was mit dem berechneten Verbrauch von 51.5 ccm recht gut übereinstimmt.

Um eine theoretisch mögliche Verunreinigung des Äthylens durch Buten-2 zu erkennen, wurden 28 g benzol-sulfonsaures Äthyl zersetzt und die Gase unter Eiskühlung in 21 g Brom eingeleitet. Das Bromid wog nach dem Auswaschen des überschüssigen Broms 20.5 g. Es siedete, nachdem einige Tropfen eines nach Ligroin riechenden Vorlaufes übergegangen waren, konstant bei 128° , die letzten Anteile bei 130° . Höher siedende Homologe waren daher nicht vorhanden. Das spezif. Gewicht des fraktionierten Äthylenbromids war $D_4^{16} = 2.177$.

Zersetzung von Benzolsulfonsäure- β -chloräthylester.

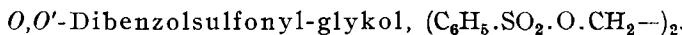
Dieser Ester, der von mir vor einigen Jahren in diesen „Berichten“ beschrieben worden ist³⁾, zeigt beim Erhitzen einen wenig einheitlichen Zerfall. Die Zersetzung beginnt erst um $290-300^{\circ}$; neben einem Gas, das über Wasser aufgefangen wurde, destillierten kleine Mengen einer wäßrigen Flüssigkeit über, die deutlich nach Acetaldehyd roch und einen starken Silberspiegel gab. Das Vorhandensein von Acetaldehyd wurde auch durch die Kondensationsreaktion mit Resorcin und durch die intensive Farbenreaktion mit Phenol nachgewiesen. Das Gas, aus 2.07 g Ester nur 55 ccm, brannte mit grünlicher, matter Flamme, verbrauchte begierig Brom und verhielt sich in allen Eigenschaften wie Vinylchlorid. Um letzteres einwandfrei nachzuweisen, wurden 37 g Ester bei $285-290^{\circ}$ zersetzt. Am Ende der Zersetzung traten plötzliches Schäumen, Aufblähen und Erstarren der Reaktionsmasse ein. Die Gase wurden in Brom geleitet. Das vom überschüssigen Brom befreite Bromprodukt sott konstant bei $159-160^{\circ}$ und erwies sich als α -Chlor- α , β -dibrom-äthan. Ausbeute 6.6 g.

Zersetzung von Benzolsulfonsäure- β , β' -dichlorisopropylester.

51 g des Esters, der sich 1. c. ebenfalls beschrieben findet, wurden bei eintauchendem Thermometer erhitzt; zwischen $240-250^{\circ}$ trat eine lebhafte und anhaltende Gasentwicklung ein, während sich in der eisgekühlten Vorlage eine Flüssigkeit ansammelte. Das Erhitzen wurde eingestellt, als die sich zersetzende Masse sich aufzublähen begann. Gewichtsverlust 16.5 g, d. h. 77 % des theoretischen, auf γ -Chlor-allylchlorid, Cl.CH:CH.CH₂.Cl, berechneten Betrages. Im Rückstand fand sich Benzolsulfonsäure in einer Menge, die 70 % der theoretischen ausmachte. Dem Gewichtsverlust von 16.5 g entsprechend, sammelten sich in der Vorlage 12.5 g chlor-haltiger Kohlenwasserstoffe an, während sich aus den entweichenden Gasen durch Wasser 2.8 g Salzsäure und 0.15 g schweflige Säure absorbieren ließen. Diese verhältnismäßig große Menge Salzsäure stammte aus unerwünschten Nebenreaktionen. Das flüchtige Spaltprodukt, spezifisch schwerer als Wasser,

³⁾ B. 53, 1837 [1920].

wurde nach dem Auswaschen fraktioniert. Nach wenig Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 100–110° über (γ -Chlor-allylchlorid); dann folgte ein hochsiedender Nachlauf. Dieser sott unter 30 mm Vakuum um 75–85° und stellte, dem Chlor-Gehalt nach, ein Polymeres des Chlor-allylchlorids (Tetrakis-chlormethyl-äthylen, $(Cl\cdot CH_2)_2C:C(CH_2\cdot Cl)_2$), dar. Die bei 100–110° siedende Fraktion wurde zur Identifizierung des γ -Chlor-allylchlorids bromiert: 5.35 g entfärbten 6.7 g Brom. Der erhaltene, gewaschene Bromkörper (9.5 g) siedet scharf bei 215–217° (unkorr.). Es ist das α, γ -Dichlor- α, β -dibrom-propan.



Von den beiden Sulfonsäure-estern des Äthylenglykols konnte nur das Dibenzolsulfonyl-Derivat nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt werden; es entstand auch, wenn ein großer Überschuß an Glykol angewendet wurde.

Darstellung: Zu 35 g Benzol-sulfochlorid und 35 g Glykol wurde 20-proz. Natronlauge in der berechneten Menge unter Turbinieren und Eiskühlung zugetropft. Der rohe Ester wurde nach dem Auswaschen mit lauwarmem Wasser unter 1 mm Druck destilliert. Der nach dem Entfernen des unveränderten Sulfochlorids erstarrte Ester wurde durch Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol in dicken Säulen erhalten. Ausbeute 25 g. Schmp. 49–50°, Zers.-Pkt. ziemlich scharf bei 310° (unkorr.); Sdp.₁ 190° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Benzol, kaum löslich in Benzin.

0.3310 g Sbst.: 18.9 ccm n_{10}^{20} -Natronlauge.

$C_{14}H_{14}O_6S_2$. Verseifungszahl: Ber. 327.8, gef. 322.

Zersetzung: Erhitzt man den Ester auf 315°, so beginnt eine rege Gasentwicklung; sobald schon etwas Sulfonsäure entstanden ist, geht man mit der Temperatur auf 270° herab, um die zu heftig werdende Gasentwicklung zu mildern. Die Gase passierten eine eisgekühlte Vorlage, in welcher sich kleine Mengen Acetaldehyd, der mit Schwefeldioxyd stark verunreinigt war, ansammelten (0.1 g aus 2 g Ester). In der sich an die Vorlage anschließenden Waschflasche mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung entstand ein weißer, flockiger Niederschlag, der im trocknen Zustande explosiv war (1.1 g Silber-acetylen aus 2 g Ester). Die Hauptmenge des Esters fällt aber Nebenreaktionen zum Opfer, die sich in starker Verkohlung und Abgabe von Schwefeldioxyd offenbarten.

Zersetzung von Benzolsulfonsäure-allylester.

Dieser Ester ist äußerst thermolabil. Frisch destillierte, farblose, gegen Lackmus neutrale Proben beginnen nach einigen Tagen gegen Kongo sauer zu reagieren. Der ganz reine, frisch überdestillierte Ester hat einen sehr scharfen, charakteristischen Zers.-Pkt. bei 186°; ältere und schon saure Präparate haben einen niedrigeren, aber doch noch scharfen Zers.-Pkt. Größere Mengen von Schwefelsäure oder Benzol-sulfonsäure setzen den Zers.-Pkt. um fast 100° herab. Die Zersetzung ist stark exothermisch. Erhitzt man etwa 2 ccm Ester im Reagensglas, so tritt die Zersetzung um 180° mit Heftigkeit ein, wobei hellbraune Dämpfe einige Meter hoch ausgestoßen werden und sich die Flüssigkeit in einen schwarzen Teer verwandelt. Die Temperatur steigt währenddessen ohne äußere Wärmezufuhr bis auf 220°. Das Filtrat des teerigen Rückstandes enthält außer sehr wenig schwefliger Säure

nur Benzol-sulfonsäure in einer der theoretischen nahe kommenden Ausbeute (90—95 %).

Um die gasförmigen und niedrig siedenden Kohlenwasserstoff-Spaltprodukte zu fassen, wurde die Zersetzung in einem Kolben, der mit absteigendem Kühler und Gasometer verbunden war, ausgeführt. Als 7.8 g Ester erhitzt wurden, schleuderte die heftige Zersetzung den Inhalt des Kolbens in die Vorlage und drängte 105 ccm Gas in den Gasometer hinein. Das Gas erwies sich als Luft. Gasförmige Spaltprodukte treten daher nicht auf. Die schwarze Reaktionsmasse wurde aus dem Kolben, dem Kühler und der Vorlage mit Wasser herausgelöst, das unlösliche gesammelt und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Es wog getrocknet 1.73 g und bildete ein amorphes, braunes Pulver, das in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich war und sich, ohne zu schmelzen, zersetzte. Es liegt in diesem Körper offenbar nicht das primäre Spaltprodukt, sondern ein Gemisch hochkondensierter Derivate desselben vor. Das primäre Spaltprodukt, wohl ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, wird offensichtlich von der heißen Benzol-sulfonsäure in Polymere verwandelt.

Um dem vorzubeugen, versuchte ich, die Spaltung in Lösungsmitteln auszuführen. In Benzol-Lösung tritt wegen des zu niedrigen Siedepunktes eine bemerkenswerte Zersetzung nicht ein. Bei Anwendung von Xylol als Lösungsmittel reagierte das primäre Spaltprodukt mit dem Lösungsmittel. 10 g Ester wurden in 40 ccm Xylol gekocht. Hierbei trat plötzlich eine Rötung der Lösung und Abscheidung von Benzol-sulfonsäure ein. Die Sulfosäure wurde mit Wasser ausgewaschen und mit Natronlauge neutralisiert. Das getrocknete Natriumsalz wog 8.1 g (90 % d. Th.). Aus der Xylol-Lösung wurde das Xylol wegfraktioniert und das zurückbleibende, braune, leichtbewegliche Öl (6 g) unter 1 mm Druck fraktioniert. Etwa die Hälfte (2.4 g) ging zwischen 70—160° über; der Rückstand stellte ein schwarzes, sprödes Harz dar. Die Fraktion 70—160° war ein rötliches, stark violett fluoreszierendes Öl, das sich mit Alkohol nicht mischte und in wässriger Emulsion Permanganat rasch entfärbte.

Eintröpfeln des Allylesters in einen auf 190° vorgewärmten Fraktionierkolben, der mit einer eisgekühlten Vorlage und einem Gasometer verbunden war, führte zu keinen gasförmigen oder flüssigen Zersetzungprodukten, sondern zu einem amorphen, verkohlten Kondensationsprodukt.

Die Zugabe von Magnesia bewirkte eine Erhöhung des Zersetzungspunktes von 185° auf 210°, ohne aber die Heftigkeit der Reaktion mildern und die Bildung von identifizierbaren Spaltprodukten fördern zu können.

Erhitzt man 10 g Allylester mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß und gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, so lassen sich mit Äther 2.5 g Allylacetat isolieren.

Da die Zersetzung bei höherer Temperatur außer der Sulfosäure nichts Identifizierbares lieferte, wurde die Spaltung bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. 82 g eines $\frac{3}{4}$ Jahre alten Benzolsulfosäure-allylestesters, der sich in einen dicken, schwarzen Teer verwandelt hatte, wurden in Wasser gelöst; das unlösliche Polymerisationsprodukt wurde abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das Filtrat enthielt 53.6 g Benzol-sulfosäure (acidimetrisch bestimmt), d. h. 83 % d. Th. Die Säure wurde in das Natriumsalz umgewandelt und durch fast quantitative Überführbarkeit in das Sulfochlorid und Sulfamid identifiziert. Das unlösliche Spaltprodukt wog 24 g. Es stellte ein braunes, in Pyridin lösliches, in anderen organischen Lösungsmitteln aber kaum lösliches Pulver dar, das sehr unscharf zwischen 120—130° schmolz, eine Verseifungszahl von 114 aufwies und 9.03 % Schwefel enthielt.

Aus diesen beiden Daten folgt, daß der Schwefel als Sulfonsäure vorhanden ist. Die Bromzahl war ungefähr 1000 und die Hälfte des verbrauchten Broms als Bromwasserstoff nachzuweisen. Das Brom wurde daher nicht addiert, sondern nur substituiert. Molekulargewicht, in Pyridin-Lösung ebullioskopisch bestimmt: 2400. Das Produkt ist daher der Sulfonsäure-ester eines hochmolekularen Alkohols. Da jeder Versuch, den Körper in krystallinischen Zustand zu bringen, erfolglos blieb, wurde die Verseifung durch Natronlauge in wäßriger Pyridin-Lösung unternommen. Sie gelang nur unvollkommen, denn der Körper enthielt noch immer 3.36% Schwefel. Er schmolz nicht mehr, sondern blähte sich auf und verkohlte um 300°. Das Verseifungsprodukt konnte ebenfalls nicht in eine krystallinische Form gebracht werden.

Es wurde daher der oxydative Abbau des ursprünglichen Polymerisationsproduktes versucht. 2 g wurden in 40 ccm Pyridin gelöst und 16 g Kaliumpermanganat im heißer, konzentrierter, wäßriger Lösung portionsweise zugegeben. Nachdem sich das Permanganat entfärbt hatte, wurde vom Braunstein abfiltriert, das alkalische Filtrat eingeeigt und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel unter Kohlensäure-Entwicklung eine Säure aus, die, gewaschen und getrocknet, 0.63 g wog. Außer im wäßrigem Alkohol und Pyridin war sie schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Reinigung erfolgte durch Fällen der Pyridin-Lösung mit Äther. Die Säure erwies sich als amorph und hatte keinen Schmelzpunkt. In Soda und Ammoniak war sie leicht löslich. Bei Gegenwart von Phenol-phthalein war sie mit Natronlauge gut titrierbar, das Äquivalentgewicht wurde zu 310 gefunden. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Chlorcalcium bzw. Chlorbarium das Calcium- bzw. Bariumsalz gallertartig aus. Die Säure verbrauchte in alkalischer Lösung begierig Permanganat.

Die Analyse trug zur Aufklärung der Konstitution sehr wenig bei:

20.100 mg Sbst.: 41.725 mg CO₂, 11.285 mg H₂O. — Gef. C 56.63, H 6.28.

Benzolsulfonsäure-benzylester.

Dieser Ester ist schon von Hahn und Walter⁴⁾ beschrieben worden. Bequemer gelang seine Darstellung wie folgt: Zu 118 g Benzylalkohol und 176 g Benzol-sulfochlorid tropft man unter Schütteln und starker Kühlung 130 g 30-proz. Natronlauge. Es wird so lange geschüttelt, bis das Öl erstarrt. Nach dem Abnutschen wird das Rohprodukt in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausbeute 60—70% d. Th. Schmp. 59—60°, Zers.-Pkt. bei 125° (scharf). In ungelöstem Zustande ist der Ester äußerst empfindlich, in ätherischer Lösung aber ziemlich stabil. Saure Verunreinigungen erhöhen die Zersetzungskinetik.

Zersetzung: Bei 125° tritt eine exotherme Spaltung ein. Als 1 g Ester lokal überhitzt wurde, trat augenblicklich der Zerfall ein, bei welchem sich die farblose Schmelze in eine rotbraune, heterogene Masse umwandelt. Die untere Schicht, die Benzol-sulfonsäure, erstarrte beim Abkühlen strahlig-krystallinisch, während die obere sich in eine gelbe, spröde Masse verwandelte. Nach dem Auslaugen mit Wasser erhielt man im farblosen Filtrat 0.61 g reine Benzol-sulfonsäure, entspr. 95.6% d. Th. Das andere Spaltprodukt wog getrocknet, genau wie berechnet, 0.36 g. Dieser Körper ist außer in Pyridin, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich in den üblichen

⁴⁾ B. 54, 1541 [1921].

organischen Lösungsmitteln. Er schmilzt unscharf um 85° und ist nicht destillierbar oder sublimierbar, weder im Vakuum, noch bei gewöhnlichem Druck. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig. Trotz Aufwendung vieler Mühe gelang es nicht, ihn in krystallinische Form zu bringen. Der oxydative Abbau scheiterte an der großen Widerstandsfähigkeit gegen alkalisches Kaliumpermanganat.

Es war nun offensichtlich, daß dieser amorphe Körper nicht mehr das ursprüngliche Kohlenwasserstoff-Spaltprodukt darstellte, sondern daß letzteres sich trotz der kurzen Dauer und verhältnismäßig niedrigen Temperatur der Zersetzung bereits weitgehend polymerisiert hatte. Diese Mutmaßung erwies sich als begründet, als es gelang, das Abspalten der Sulfonsäure so zu bewirken, daß das andere Spaltstück ein farbloses Öl darstellte, welches sich mit konz. Schwefelsäure momentan in das soeben beschriebene, amorphe Pulver umwandeln ließ.

Dieses ölige Spaltstück war durch freiwillige Zersetzung des Esters bei gewöhnlicher Temperatur darstellbar. 55 g Benzylester wurden in einer offenen Krystallisierschale aufbewahrt. Im Laufe einer Woche zerfloß der Ester zu zwei sich nicht mischenden, farblosen Flüssigkeiten. Nach Zugabe von Äther löste sich die obere Schicht (Kohlenwasserstoff) auf, während die untere Schicht (etwas wasser-haltige und demgemäß ölige Benzol-sulfonsäure) ungelöst blieb. Zusammen mit dem aus der ätherischen Schicht durch Ausschütteln mit Wasser erhältlichen Anteil betrug die (acidimetrisch bestimmte) Ausbeute an Benzol-sulfonsäure 30.5 g, d. h. sie erreichte fast die theoretische Menge.

Die ätherische Schicht fluorescierte gelb-violett. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieben 18.5 g eines farblosen, schwach fluoreszierenden Öles; das ist ebenfalls fast die theoretische Menge. Das Öl war ziemlich viscos, erstarrte nicht in der Kältemischung, war mit Alkohol und Eisessig nicht mischbar und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Es erwies sich als völlig schwefel-frei. Ein Tropfen konz. Schwefelsäure (nicht aber Salzsäure) rief unter Selbsterwärmung eine milchige Trübung und dann unter Orangefärbung Polymerisation zu einem amorphen Pulver hervor.

Beim Fraktionieren dieses Öles im Vakuum zeigte sich, daß es leider nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen war. 9.37 g Öl gaben nämlich bei 15 mm Druck folgende Fraktionen: 1) Bis 140° (Hauptmenge zwischen $100-110^{\circ}$) 1.43 g; 2) von $140-190^{\circ}$ (Hauptmenge zwischen $155-165^{\circ}$) 1.55 g; 3) von $190-250^{\circ}$ (Hauptmenge um 240°) 1.35 g; 4) von $250-350^{\circ}$ (Hauptmenge zwischen $330-340^{\circ}$) 2.82 g, Rückstand (harzige Masse) 1.59 g. Die ersten drei Fraktionen sind farblose, leichtflüssige Öle, die vierte ist gelblich und viscos. Die erste Fraktion löst sich in Alkohol, die ersten beiden auch in Eisessig. Mit Ausnahme der ersten Fraktion entfärbten die anderen in alkoholischer Suspension Permanganat nicht, ebensowenig Brom in Schwefelkohlenstoff. Keine dieser Fraktionen dürfte daher eine ungesättigte Verbindung darstellen.

Analyse der 4. Fraktion: 0.1562 g Sbst.: 0.5322 g CO₂, 0.0911 g H₂O.
[C₆H₅.CH]_x. Ber. C 93.28, H 6.72. Gef. C 92.95, H 6.53.

Die Analyse der anderen Fraktionen zeigte, daß auch sie in ihrer Zusammensetzung der Bruttoformel [C₆H₅] entsprachen, also Isomere oder Polymere darstellten.

Eine Probe des noch unfractionierten Öles wurde dem oxydativen Abbau unterworfen. 0.6 g Öl, in 7 ccm Eisessig suspendiert, wurden mit 1.2 g gepulvertem Kaliumpermanganat am Wasserbade erwärmt. Nach

Verdünnen mit Wasser und Alkalisch-machen wurde abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Beim Ansäuern fiel dann ein flockiger Niederschlag aus, der ausgeäthert wurde. Nach Verdunsten des Äthers und der Essigsäure krystallisierten 0.22 g Benzoesäure heraus, die nach 2-maligem Umlösen aus Wasser bei $120 - 121^{\circ}$ schmolz.

0.1120 g Sbst.: 18.5 ccm n_{20} -Natronlauge. — $C_7H_6O_2$. Säurezahl: Ber. 460, gef. 459.

O-Benzolsulfonyl-benzoin, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

20 g Benzoin wurden in 500 ccm heißem Benzol gelöst und 17 g Benzolsulfochlorid zugegeben; nach dem Abkühlen wurde mit 6 g fein-gepulvertem Ätznatron versetzt und einige Stunden geschüttelt. Nach Zugeben von Wasser wurde dann die obere Schicht abgetrennt und das Benzol abdestilliert. Das noch benzol-haltige Öl schied nach dem Versetzen mit wenig Benzin unverändertes Benzoin aus. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen und Versetzen mit Benzin 12 g rohen Ester, der, aus 50 ccm Alkohol umkrystallisiert, noch 9.5 g wog. Schmp. $99 - 100^{\circ}$, scharfer Zers.-Pkt. bei 160° . Farblose Nadelchen, die sich mit konz. Schwefelsäure schmutzig-violett färbten.

0.2517 g Sbst.: 0.1702 g $BaSO_4$. — $C_{20}H_{18}O_4S$. Ber. S 9.10. Gef. S 9.28.

Zersetzung: 3.52 g Benzolsulfonyl-benzoin wurden vorsichtig auf 150° erhitzt, wonach die Temperatur durch Wärme-Bildung von selbst auf 170° steigt. Der Zerfall war viel weniger heftig, als bei dem Benzylester. Die dunkelrotlich-braune Masse erstarrte beim Abkühlen krystallinisch (daraus durch Auslaugen mit Wasser 1.21 g Benzol-sulfinsäure extrahierbar, d. h. nur etwa 76% d. Th.). Das andere Spaltprodukt stellte ein graues, amorphes Pulver dar, gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol und Benzin. Aus Aceton mit Wasser umgefällt, wog es 1.68 g und schmolz unscharf um 80° . Durch Lösen der Substanz in Aceton und Wiederausfällen mit Alkohol erhöhte sich der noch immer sehr unscharfe Schmelzpunkt auf 130° , doch gelang es nicht, das orangegelbe, voluminöse, schwefel-freie Pulver durch weitere Umfällungen in krystallinische Form zu bringen.

116. Alfred Kirpal und Ewald Reiter: Über einige Derivate und Oxydationsprodukte von 2-Amino-pyridin.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Von Friedl, Kirpal und Reiter wurde das Reduktions-Schema des 3-Nitro-pyridins festgestellt¹⁾. Bei der alkalischen Reduktion entstehen Azoxy-, Azo- und Hydrazo-pyridin, bei Anwendung neutraler Reduktionsmittel 3-Nitroso-pyridin, N -[3-Pyridyl]-hydroxylamin und 3-Amino-pyridin. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Umkehrung der Reaktion durch Oxydation zu bewerkstelligen. Die Schwierigkeit der Darstellung größerer Mengen von 3-Amino-pyridin veranlaßte uns die Oxydationsversuche mit 2-Amino-pyridin, unter gütiger Einwilligung Prof. Tschitschibabins, nach dessen vortrefflicher Synthese das Präparat dargestellt wurde, zu beginnen. Von allen angewandten Oxydationsmitteln gab bisher nur das Natriumhypochlorit mit 2-Amino-pyridin einen glatten Reaktionsverlauf

¹⁾ Monatsh. Chem. 34, 759 [1913]; B. 58, 699 [1925].