

298. C. A. Bischoff: Ueber die Sulfurirung von Anilin und Naphtylamin mit primärem Kaliumsulfat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

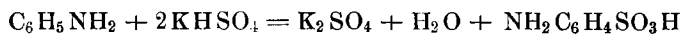
(Eingegangen am 21. Juni.)

Ungünstige Erfahrungen, welche ich bei der Sulfurirung des Orthodiamidostilbens gemacht habe, veranlassten mich nach einem Mittel zu suchen, durch welches die Entstehung von Sulfonsäuren erleichtert würde. Am geeignetsten erschien eine Substanz, welche im Stande war, Schwefelsäure im nascenten Zustande zu liefern. Von Baumann¹⁾ wurde mittelst sauren schwefelsauren Kaliums in den Phenolen und Oxybenzoësäuren der Hydroxylwasserstoff durch den Rest der Sulfogruppe ersetzt und A. Baeyer stellte in analoger Weise die Indoxylschwefelsäure und Indigweisschwefelsäure dar²⁾.

Dass die Anwesenheit von neutralem Kaliumsulfat die Sulfurirung erleichtert, haben G. T. Hartshorn und C. Loring Jackson gezeigt, indem sie Benzoltrisulfosäure und Anilintrisulfosäure³⁾ darstellten. Mir kam es nun darauf an zu erfahren, ob mittelst saurem Kaliumsulfat aus primären Basen Monosulfosäuren zu erhalten sind und wie sich dieser Process bezüglich der Ausbeute und der Stellungs-isomerie von den sonst üblichen unterscheidet.

Hr. A. Sienicki übernahm die Sulfurirung des Anilins, Hr. H. Brodsky die des α - und β -Naphtylamins.

Für die Einwirkung auf Anilin nach der Gleichung



sind als Temperaturgrenzen 200—240° ausprobiert worden.

Höher zu erhitzen ist nicht angänglich, da die erwartete Sulfanilsäure sich bei Gegenwart von Kaliumbisulfat schon bei 250—260° merklich unter Kohleabscheidung und Farbstoffbildung zersetzt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Anilin mit Kaliumbisulfat innig gemischt im Oelbade erhitzt wurde. Die Schmelze wurde nach dem Abtreiben des Anilins mit Wasser in Lösung gebracht, von den kohligen Substanzen und Farbstoffen abfiltrirt und das Filtrat der fractionirten Krystallisation unterworfen (bei 15° löst sich 1 Theil Sulfanilsäure in 112, 1 Theil Kaliumsulfat in 10 Theilen Wasser). Obwohl hierdurch die Ausbeute nicht ganz genau quantitativ bestimmbar ist, so lässt die folgende Tabelle doch den Einfluss der Temperatur und der Mengenverhältnisse deutlich erkennen:

¹⁾ Diese Berichte IX, 1389, 1715; XI, 1907.

²⁾ Diese Berichte XII, 1600; XIII, 411; XIV, 1715.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2032.

Temperatur		Verwendet		Dauer in Stunden	Erhalten g	Sulfanilsäure pCt. der theoretischen Menge
a) Schmelze	b) Bad (maximal)	Anilin	KHSO ₄			
240°	260°	15 g	48 g	10	3.0	10.7
225°	245°	5 g	18 g	5	0.75	8.0
220°	240°	15 g	45 g	10	4.8	17.2
200°	220°	20 g	60 g	16	3.8	19.0

Ganz anders gestalten sich die Ausbeuten nach dem bei den Naphtylaminen beschriebenen Verfahren.

Dass im obigen Fall in der That die Paraamidobenzolsulfosäure entstanden war, wurde aus den Eigenschaften der Substanz, ihrer Fähigkeit unter den bekannten Bedingungen Helianthin zu bilden und durch die Analyse ihres Kaliumsalzes nachgewiesen.

1.5255 g lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0.1745 g Wasser.

0.1801 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.0730 g Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
für NH ₂ · C ₆ H ₄ SO ₃ K + 1½ H ₂ O		
H ₂ O	11.34	11.44 pCt.

	Berechnet	Gefunden
für NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ K		
K	18.52	18.21 pCt.

Die Versuche des Hrn. Brodsky ergeben zunächst für α-Naphtylamin bei Verwendung von 5 g Base und 15 g Kaliumbisulfat folgende Zahlen:

Temperatur	Stunden	erhaltene Sulfosäure	
		in g	in pCt. der verwendeten Base
210°	4	0.3	6
230°	4	0.9	18
250°	4	0.25	5
230°	1½	0.36	7
230°	3	0.73	14
230°	4½	0.62	12

Zur Isolirung der Sulfosäure wurde das überschüssige Naphtylamin mit Wasserdampf abgetrieben, dann die Masse mit Aether aus-

gezogen, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Tropäolinreaction angesäuert und nach 12 Stunden die Sulfosäure abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Säure wurde dieselbe mit Natronlauge und Essigsäure titirt. Aus den so erhaltenen Zahlen ergab sich mit Sicherheit, dass nur Monosulfosäure erhalten war.

Die analoge Sulfurirung des β -Naphtylamins lieferte ebenfalls Monosulfosäure und zwar aus

7 g Base 5.5 g Sulfosäure also 86 pCt. von der genommenen Base oder 60 pCt. der theoretischen Menge.

Titration:

Disulfo- säure verlangt	Monosulfo- säure NaOH	Gefunden			
		α -Naphtylamin		β -Naphtylamin	
26.4	17.9	17.4	17.6	17.0	17.0 pCt.

Die geringe Ausbeute an α -Naphtylaminsulfosäure (18 pCt.) gegen die der β -Verbindung (86 pCt.) veranlasste uns das Verfahren dahin abzuändern, dass wir analog dem sogenannten Backprocess α -Naphtylamin (1 Theil) mit Kaliumbisulfat (3 Theile) fein pulverten, in dünne Kuchen formten, diese bei 60—80° erweichen liessen und sodann mit heissen Platten pressten. Die Kuchen wurden dann 3 Stunden lang auf 200° erhitzt und lieferten 50 pCt. Monosulfosäure von der angewandten Menge Base.

Die Identificirung der erhaltenen Säuren mit den auf anderen Wegen dargestellten hat die Direction der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co in Elberfeld in dankenswerther Weise ausführen lassen. Die Herren F. Bayer und Dr. C. Duisberg, welchen ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sagen möchte, theilen darüber Folgendes mit:

»Das Product des α -Naphtylamins ist gewöhnliche α -Naphtionsäure, das des β -Naphtylamins Betanaphtionsäure β_1 — β_3 mit wenig Spuren von β -Naphtylamin- δ -sulfosäure. Es sind also dieselben Resultate erzielt worden, als wenn man statt freies Naphtylamin und saures schwefelsaures Kali zu nehmen, saures schwefelsaures Naphtylamin dem bekannten Backprocess unterwirft, wobei nach Neville und Winther beim α -Naphtylamin α -Naphtionsäure, nach Dr. Liepmann beim β -Naphtylamin β -Naphtylamin β - und wenig δ -sulfosäure entsteht. Wir haben den Beweis der Identität beider Säuren, die sich als einheitliche Producte herausstellten, durch ihre Salze und zumal durch die Farbstoffe erbracht«.