

529. F. Krafft und W. Wilke: Ueber Isolirung von Sulfosäuren durch Vacuumdestillation.

(Eingegangen am 13. November.)

Bereits vor längerer Zeit wurde gezeigt¹⁾, dass manche Sulfonsäureester unter vermindertem Druck glatt destillirbar sind; so sieden α - und β -Naphtalinsulfonsäuremethylester unter 15 mm bei 214°, resp. 224° unzersetzt, während dieses allerdings bei den entsprechenden Aethylestern nicht mehr der Fall ist. Wie wir nun fanden, ist auch noch für solche zersetzlichen Substanzen die Rectification leicht ausführbar wenn man im Vacuum der Quecksilberpumpe²⁾ arbeitet. α -Naphtalinsulfonsäureäthylester siedet im Vacuum des Kathodenlichts unzersetzt bei 131° (Steighöhe der Dämpfe ca. 65 mm); der isomere, ebenfalls ölförmige β -Ester ist unter gleichen Umständen bei 134° flüchtig. Diese Wahrnehmungen, in Verbindung mit den früheren, führten zur Ansicht, dass auch die einfacher zusammengesetzten, bisher trotz ihrer täglichen Benutzung nur ungenügend bekannten, freien, aromatischen Sulfosäuren im völligen Vacuum rectificirbar seien. Dieses ist nun der Fall, und auch bei manchen complicirten Säuren lassen sich wenigstens einzelne Derivate mit Hülfe der Wasserquecksilberpumpe reinigen.

Die gewöhnliche wasserhaltige Benzolsulfosäure, im Vacuum des Kathodenlichts unter Vorlegung stark gekühlten Kalihydrats zum Sieden gebracht, destillirt unter Aufhebung des vollkommenen Vacuums nicht ganz unzersetzt, ein kleiner Theil zerfällt vielmehr in Sulfobenzid und Schwefelsäure. Wenn man jedoch die Benzolsulfosäure im Destillirkolben unter äusserst langsamer Temperatursteigerung, hauptsächlich bei 60°, während 10—12 Stdn. trocknet, bis das vorgelegte, in einer Kältemischung befindliche und wiederholt erneuerte Kalihydrat keine Feuchtigkeit mehr aufnimmt, dann lässt sich die Säure aus einem auf 140—150° erhitzten Bad von Wood'schem Metall ohne jede Spur von Zersetzung abdestilliren. Während die Steighöhe der Dämpfe etwa 90 mm beträgt, zeigt ein in die Dämpfe der übergelassenen Benzolsulfosäure eintauchendes Thermometer, bei gutem Kathodenlicht, constant 135—137°. Bei wiederholter Destillation wird der gleiche Siedepunkt beobachtet, die Sulfosäure erstarrt in der Vorlage zu einer blendend weissen, grossstrahlig krystallinischen, dem Phenol nicht unähnlichen, aber harten Masse vom Schmp. 65—66°.

¹⁾ F. Krafft und A. Roos, diese Berichte 25, 2255.

²⁾ Diese Berichte 29, 1316; 32, 1623.

1.746 g destillierte Benzolsulfosäure gaben 2.5061 g analysenreines Baryumsalz, während die Theorie 2.507 g verlangt.

0.1635 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.059 g H₂O. — 0.3665 g Sbst.: 0.5395 g BaSO₄.

C₆H₅.SO₃H. Ber. C 45.54, H 3.83, S 20.27.

Gef. » 45.70, » 4.04, » 20.22.

p-Chlorbenzolsulfosäure, C₆H₄Cl.SO₃H, aus reinem Sulfochlorid dargestellt, siedet unter Beobachtung der nämlichen Vorsichtsmaassregeln wie bei Benzolsulfosäure, im Vacuum des grünen Kathodenlichts ganz unzersetzt bei 147—148°, bei einer Steighöhe der Dämpfe von 60 mm und einer Badtemperatur von 175—180°. Der Schmelzpunkt des erstarrten, langstrahlig krystallinischen Destillats lag bei 68°.

0.2835 g Sbst.: 0.3890 g CO₂, 0.067 g H₂O. — 0.212 g Sbst.: 0.254 g BaSO₄, 0.158 g AgCl.

C₆H₄Cl.SO₃H. Ber. C 37.39, H 2.62, S 16.65, Cl 18.41.

Gef. » 37.45, » 2.66, » 16.45, » 18.42.

p-Brombenzolsulfosäure, C₆H₄Br.SO₃H, ebenfalls aus ihrem Sulfochlorid, lässt sich im Vacuum rectificiren. Die Temperatur der bei einer Steighöhe von 60 mm übergehenden Dämpfe betrug 155°, das krystallinisch erstarrte Destillat schmolz gegen 102—103°.

Die vollkommene Flüchtigkeit dieses Präparats ergibt sich aus den Eigenschaften desselben und der Analyse, für welche alle diese Präparate wegen ihrer grossen Hygroskopicität unter völligem Abschluss feuchter Luft abzuwiegen sind.

0.2245 g Sbst.: 0.249 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.367 g Sbst.: 0.3651 g BaSO₄, 0.2895 g AgBr.

C₆H₄Br.SO₃H. Ber. C 30.37, H 2.13, S 13.52, Br 33.73.

Gef. » 30.25, » 2.42, » 13.66, » 33.57.

Flüchtig im grossen Vacuum sind auch reine Präparate von *p*-Toluolsulfosäure und *p*-Xylolsulfosäure.

Das *p*-Toluolsulfochlorid (Schmp. 69°) siedet unter einem absoluten Vacuum bei 80° (Steighöhe der Dämpfe ca. 95 mm, Badtemperatur ca. 100°). Die aus ihm gewonnene und mit der nöthigen Sorgfalt getrocknete *p*-Toluolsulfosäure destillierte bei 146—147° (Steighöhe der Dämpfe 65 mm, Badtemperatur 155—160°) und erstarrte zu einer bei 34—35° schmelzenden Krystallmasse.

0.1215 g Sbst.: 0.2185 g CO₂, 0.051 g H₂O. — 0.3620 g Sbst.: 0.4885 g BaSO₄.

CH₃.C₆H₄.SO₃H. Ber. C 48.79, H 4.69, S 18.62.

Gef. » 49.04, » 4.75, » 18.50.

Das *p*-Xylolsulfochlorid (Schmp. 24°) siedet im Vacuum des Kathodenlichts bei sehr gutem Licht und einer Steighöhe von 85 mm für die Dämpfe bei 77°. Die Sulfosäure selbst zeigte bei der Destil-

lation ebenfalls nur Spuren von Zersetzung, die sich vielleicht ganz vermeiden lässt; bei fast verschwindendem Kathodenlicht und einer Steighöhe von 55 mm für die Dämpfe ging sie bei 149° über; das krystallinische Destillat schmolz bei ca. 48°.

0.2335 g Sbst.: 0.441 g CO₂, 0.1115 g H₂O. — 0.246 g Sbst.: 0.305 g BaSO₄.

(CH₃)₂C₆H₃.SO₃H. Ber. C 51.57, H 5.43, S 17.22.

Gef. » 51.50, » 5.35, » 17.03.

Bei Sulfosäuren, die selbst nicht unzersetzt flüchtig sind, lassen sich häufig nicht nur die Ester, sondern auch andere Derivate im völligen Vacuum noch gut destilliren. So zersetzt sich *p*-Nitrobenzolsulfosäure bereits bei 180—190° und ist daher nicht mehr flüchtig; dagegen geht *p*-Nitrobenzolsulfochlorid unter den obigen Bedingungen bei 108° constant über.

Die mitgetheilten Versuche füllen eine Lücke aus, indem sie die scharfe Charakterisirung der einfachsten Sulfosäuren und deren Vergleich mit den ähnlich zusammengesetzten Carbonsäuren gestatten.

Sulfosäuren	Schmp.	Sdp. 0 mm	Steighöhe	Carbonsäuren	Schmp.	Sdp. 760 mm
Benzolsulfosäure . . .	66°	135°	90 mm	Benzoësäure . . .	121°	250°
<i>p</i> -Toluolsulfosäure . . .	35°	147°	65 »	<i>p</i> -Toluylsäure . . .	180°	274°
<i>p</i> -Xylolsulfosäure . . .	48°	149°	55 »	Isoxylylsäure, 1, 4, 3,	132°	268°
<i>p</i> -Chlorbenzolsulfosäure	68°	148°	60 »	<i>p</i> -Chlorbenzoësäure .	240°	—
<i>p</i> -Brombenzolsulfosäure	103°	155°	60 »	<i>p</i> -Brombenzoësäure .	251°	—

Die Unterschiede zwischen aromatischen Sulfosäuren und Carbonsäuren lassen sich geradezu von denen zwischen Schwefelsäureanhydrid und Kohlensäure ableiten. Schwefelsäureanhydrid ist hygroskopisch, unbeständig und nicht sehr flüchtig, Kohlensäure dagegen hat wenig Verwandtschaft zum Wasser, ist sehr beständig und relativ flüchtig; durch Anlagerung dieser Radicale an die Kohlenwasserstoffe erhält man einmal die Sulfosäuren, hygroskopisch, leicht in Wasser löslich und nur im Vacuum flüchtig, das andere Mal die Carbonsäuren, schwer löslich, aber relativ flüchtig.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.