

diesem Zweck am besten die um 160° siedende Fraktion an und verfährt z. B. wie folgt:

200 ccm Öl vom Sdp. 160—162° werden mit 2 Mol. konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden behandelt. Das Gemenge der Sulfosäuren wird vom unangegriffenen Öl getrennt und dieses (75 ccm) wieder mit 2 Mol. konzentrierter Schwefelsäure bei 50° 6 Stunden gerührt. Zur Trennung des sulfurierten Anteils vom nichtsulfurierten wird das Ganze mit Wasser stark verdünnt und mit Wasserdampf abgeblasen. Es waren bei einem Versuch 25 ccm unangegriffenes Öl mit Wasserdampf flüchtig, wovon 20 ccm zwischen 160° und 161° übergingen. Dies war fast reines *p*-Äthyltoluol. Die beim Behandeln mit Schwefelsäure entstandenen Polymerisationsprodukte sind mit Wasserdampf nicht flüchtig und lassen sich der wäßrigen Lösung der Sulfosäuren mit Äther entziehen.

München, im August 1909.

530. G. Schultz:

Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers.

(Fünfte Mitteilung: Normalpropyl-benzol.)

[Aus dem Chemisch-technischen Labor, d. königl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

V. Normalpropyl-benzol.

(Von G. Schultz und J. Führer.)

In der vorangehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß in dem zwischen den Xylole und den Trimethylbenzolen siedenden Kohlenwasserstoffgemenge sich neben 3 Äthyltoluolen *n*-Propylbenzol vorfindet. Dieser Kohlenwasserstoff kann nun auch aus Rohcumol (vergl. die Arbeit von G. Schultz und E. Herzfeld über Pseudocumol, S. 3602 ff.) isoliert werden, wenn man letzteres zunächst nach dem Verfahren von O. Jacobsen¹⁾ sulfuriert, die überschüssige Schwefelsäure mit Wasser entfernt und die dann nach erneutem Zusatz von Wasser erhaltene Krystallmasse von der dickflüssigen Mesitylensulfosäure durch Absaugen befreit. Die zurückbleibenden Krystalle enthalten neben der als Hauptprodukt darin vorhandenen Pseudocumolsulfosäure ziemlich viel Normalpropylbenzol-sulfosäure.

Zur Gewinnung des *n*-Propyl-benzols wurde von uns folgender Weg eingeschlagen: Die nach der Methode von O. Jacobsen er-

¹⁾ Ann. d. Chem. **184**, 199.

haltene rohe feste Pseudocumolsäure wurde in wenig Wasser aufgelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen, wobei die bekannten großen Krystalle der freien Säure sich abschieden. Die Mutterlauge wurde hierauf eingeeengt, um weitere Krystalle der Säure zu erhalten. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis die Krystalle sich nicht mehr würfelförmig abschieden, sondern in einer blätterigen Form erschienen. Sodann wurde die Krystallisation unterbrochen. Die blätterigen Krystalle wurden darauf mit der Mutterlauge vereinigt und nach Ausfällen der noch vorhandenen Schwefelsäure mittelst Barythydrat, die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung mit Barythydrat oder Bariumcarbonat in die Bariumsalze verwandelt. Darauf wurde das schwer lösliche Bariumsalz der Pseudocumolsulfosäure möglichst entfernt. Dabei blieben größere Mengen eines leicht löslichen Bariumsalzes in Lösung. Dieses wurde in das Natriumsalz umgesetzt und letzteres in Sulfochlorid und Sulfamid umgewandelt. Das so erhaltene Sulfamid war noch nicht einheitlich, sondern enthielt neben bei 181° schmelzendem Pseudocumolsulfamid noch ein Sulfamid vom Schmp. 112—116°, welches durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol getrennt wurde. Dabei wurden größere Mengen öligen Sulfamids gewonnen. Das bei 112—116° schmelzende Sulfamid gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$ stimmen.

0.2050 g Sbst.: 0.4074 g CO_2 , 0.1180 g H_2O . — 0.1974 g Sbst.: 0.0135 g N.

$C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Ber. C 54.27, H 6.53, N 7.03.

Gef. » 54.20, » 6.38, » 6.83.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 175° gab das bei 112—116° schmelzende Sulfamid in guter Ausbeute (90%) einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{12} .

0.2254 g Sbst.: 0.7400 g CO_2 , 0.2070 g H_2O .

C_9H_{12} . Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.57, » 10.20.

Der Kohlenwasserstoff, welcher noch keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte, wurde fraktioniert und der bei 159—161° siedende Anteil zunächst der Oxydation unterworfen, wobei sowohl mit Chromsäure und Eisessig, als auch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, als auch mit verdünnter Salpetersäure Benzoesäure erhalten wurde.

0.1825 g Sbst.: 0.4580 g CO_2 , 0.0799 g H_2O .

$C_6H_5.CO_2H$. Ber. C 68.85, H 4.92.

Gef. » 68.43, » 4.82.

Der Kohlenwasserstoff wurde sodann sulfurirt und die erhaltene Sulfosäure in das Bariumsalz umgewandelt.

0.2560 g Sbst.: 0.1109 g $BaSO_4$.

$(C_9H_{11}.SO_3)_2Ba$. Ber. Ba 0.0652 g. Gef. Ba 0.0655 g.

Das aus dem Bariumsalz erhaltene Natriumsalz wurde in das Sulfamid übergeführt, welches in glänzenden, bei 112° schmelzenden Blättchen gewonnen wurde.

0.2235 g Sbst.: 0.4443 g CO₂, 0.1300 g H₂O. — 0.2120 g Sbst.: 0.0146 g N.

C₉H₁₁.SO₂.NH₂. Ber. C 54.27, H 6.53, N 7.03.

Gef. » 54.18, » 6.40, » 6.88.

Es geht somit aus obiger Untersuchung hervor, daß die nach dem Verfahren von O. Jacobsen erhaltene rohe Pseudocumolsulfosäure noch Normalpropylbenzol-sulfosäure enthält, wodurch die Anwesenheit des *n*-Propyl-benzols im Steinkohlenteer nachgewiesen ist.

München, im August 1909.

531. L. Benda: Über *o*-Amino-arylarsinsäuren.

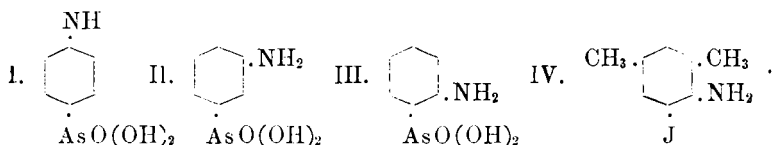
[Aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co. in Mainkur b. Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Die *p*-Aminophenylarsinsäure (I) und eine Reihe ihrer Homologen und Derivate sind Gegenstand eingehender Untersuchungen seitens P. Ehrlichs und seiner Mitarbeiter gewesen¹⁾. Außerdem hat Bertheim²⁾ die bis dahin unzugängliche *m*-Verbindung (II) durch Reduktion der Michaelisschen Nitrophenylarsinsäure dargestellt. Unbekannt geblieben ist aber bisher die *o*-Amino-phenylarsinsäure (III).

Da beim Erhitzen von Arsensäure mit aromatischen Aminen, deren Parastellung frei ist, stets *p*-Aminoarylarsinsäuren entstehen, war es von Interesse, festzustellen, ob bei Verwendung von parasubstituierten Aminen isomere Aminoarylarsinsäuren gebildet würden, oder ob, was wahrscheinlicher war, in diesem Falle überhaupt kein Arsen in den Kern des Anilinmoleküls eintrete.

Der Versuch ergab, daß beim Erhitzen von Arsensäure mit parasubstituierten Aminen *o*-Amino-arylarsinsäuren gebildet werden, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute.



Der Kürze halber werde ich die Glieder der neuen Körperklasse als *o*-Arsanilsäuren bezeichnen.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3292 [1907]; **41**, 1672, 1853, 2367 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1656 [1908].