

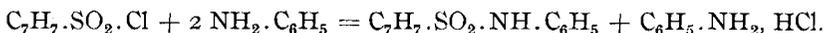
370. Friedrich Ebel: Über die Bildung von Additionsverbindungen als Vorstufe chemischer Umsetzungen.

[Aus d. Laborat. für allgemein. und analyt. Chemie
d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 12. August 1927.)

Die vorliegende Untersuchung bezweckt, im Zusammenhang mit anderen Arbeiten, die Aufklärung des genauen Verlaufs einer altbekannten Reaktion der organischen Chemie — der Umsetzung des Anilins mit Toluol-*p*-sulfochlorid. Die angewandte Methode ist die in anderen Fällen schon sehr dienlich gewesene kinetische Analyse. Ihr Ergebnis ist überraschend, indem sich herausstellt, daß die Einfachheit der stöchiometrischen Gleichung durchaus nicht der Wirklichkeit entspricht. Im Gegenteil, die Verhältnisse sind so unübersichtlich, daß die Aufstellung der kinetischen Gleichung den Vorgang noch nicht völlig zu erhellen vermag. Es ist notwendig gewesen, die Methodik zu erweitern. Die Formeln, welche die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit setzen von den Konzentrationen der Reaktions-Teilnehmer, haben oft und auch in unserem Fall den Nachteil, daß manche Einzelheiten in der Gesamtheit des Vorgangs nicht genügend zum Ausdruck kommen. Meistens aber haben diese Einzelheiten für konstitutions-chemische Betrachtungen besondere Bedeutung. Um sie deshalb hervorzuheben, erwies sich eine Methode als vorteilhaft, die darin besteht, willkürliche, zweckmäßig ausgewählte Parallelreaktionen in die Hauptreaktion einzuschalten. Die Ergebnisse der so durchgeführten kinetischen Untersuchung stehen in gutem Einklang mit Beobachtungen der organischen Chemie.

Toluol-*p*-sulfochlorid und Anilin setzen sich in ätherischer Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit um zu Toluol-*p*-sulfanilid und Anilin-Chlorhydrat:



Der Fortgang der Reaktion wurde verfolgt an der Menge des entstehenden Anilin-Chlorhydrates, dessen Chlor man nach dem Ansäuern mit wäßriger Salpetersäure titrimetrisch bestimmte. Die Erwartung sprach dafür, daß die Umsetzung von zweiter Ordnung sei, indem 1 Mol. Sulfochlorid mit 1 Mol. Anilin Sulfanilid bildet und danach der entstehende Chlorwasserstoff mit unmeßbarer Geschwindigkeit vom überschüssigen Anilin aufgenommen wird. Das bestätigte sich nicht. Von vornherein war die gewaltige Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anilin-Konzentration in die Augen fallend. Während z. B. bei 1.29 Mol. Anilin im Liter die Halbwertszeit 5.82 Stdn. betrug, fiel sie bei der geringfügigen Erhöhung der Anilin-Menge auf 2 Mol./Ltr auf 45 Min. Dementsprechend ließ sich auch nach der Formel für bimolekulare Reaktionen keine Konstante berechnen. Da nur zwei Molekülarten als Ausgangsstoffe vorhanden sind, so folgt daraus ohne weiteres, daß wir es nicht mit einer einfachen Reaktion zu tun haben, sondern mit einem System von Folge-Reaktionen. Nach vielen Bemühungen gelang es, die kinetische Gleichung aufzufinden, welche dem Reaktionsverlauf gerecht wird. Sie lautet:

$$\frac{dx}{dz} = k \cdot [A]^4 \cdot [S] \dots\dots\dots (1)$$

(wobei [A] und [S] die Konzentrationen des Anilins bzw. des Sulfochlorids zur Zeit z sind.)

Die Reaktion ist von fünfter Ordnung — ein überraschendes Ergebnis, wenn man die so einfache stöchiometrische Gleichung betrachtet.

Zur Auflösung von (1) bedenkt man, daß zur Zeit z ist:

$$[A] = \mathfrak{A} - 2x, [S] = \mathfrak{S} - x.$$

(\mathfrak{A} und \mathfrak{S} sind die Anfangskonzentrationen des Anilins und des Sulfochlorids; x ist die gebildete Menge Anilin-Chlorhydrat.)

Wir haben dann

$$\frac{dx}{dz} = k(\mathfrak{A} - 2x)^4 \cdot (\mathfrak{S} - x) \dots \dots \dots (2)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung führt zu einem Ausdruck, welcher der rechnerischen Auswertung übermäßige Schwierigkeiten in den Weg stellt. Man kann aber diesem Mißstand entgehen, wenn man die Konzentration des Anilins so groß macht, daß seine Masse als unveränderlich betrachtet werden kann, was praktisch erreicht ist, wenn sie das Zehnfache der Sulfochlorid-Konzentration beträgt. Gleichzeitig entspricht dieser rechnerischen Forderung eine experimentelle, indem durch diese Maßnahme die Reaktionsgeschwindigkeit in den Bereich der bequemen Meßbarkeit rückt.

Gleichung (2) geht also über in:

$$\frac{dx}{dz} = k \cdot \mathfrak{A}^4 \cdot (\mathfrak{S} - x) \dots \dots \dots (2a)$$

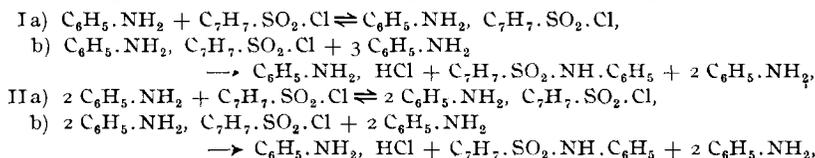
Integriert:

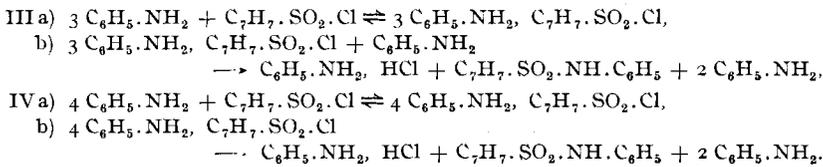
$$k \cdot z = \frac{1}{\mathfrak{A}^4} \cdot \ln \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S} - x} \dots \dots \dots (3)$$

Bei großem Überschuß an Anilin sind die Geschwindigkeitskonstanten direkt und damit die Halbwertszeiten umgekehrt proportional der vierten Potenz der Anilin-Konzentrationen. Bei konstant gehaltener Anilin-Konzentration ist dagegen die Halbwertszeit unabhängig von der Chlorid-Konzentration. Wenn also t die Halbwertszeit bedeutet, so muß der Ausdruck $t \cdot \mathfrak{A}^4$ für alle Anilin- und Sulfochlorid-Konzentrationen derselbe sein. Das ist der Fall. Sein Wert beträgt 15.6.

Es ist natürlich klar, daß der wirkliche Verlauf nicht pentamolekular ist, sondern daß diese hohe Ordnung vorgetäuscht wird durch eine Reihe von Folge-Reaktionen. Andererseits beweist die genaue Gültigkeit der Gleichung (3), daß nur eine einzige Reaktion geschwindigkeits-bestimmend sein kann. Die andern müssen ihr gegenüber unendlich schnell verlaufen und zu Zwischenstoffen führen, von denen aus dann die eigentliche Reaktion beginnt. Weiterhin wird durch die Unmöglichkeit, auf präparativem Wege solche Zwischenkörper zu erkennen, bewiesen, daß die Vorreaktionen Gleichgewichte sind, die weitgehend zugunsten der Ausgangsstoffe verschoben sind. In den Zwischenstoffen ist keine analytisch nachweisbare Menge der Reaktions-Teilnehmer aufgespeichert.

Die möglichen Reaktionsformen gestalten sich also folgendermaßen:





I und II sind ebenso wie die reine Reaktion fünfter Ordnung unwahrscheinlich, so daß noch III und IV bleiben. Danach geht die Bildung des Toluol-sulfanilids entweder so vor sich, daß zuerst eine Additionsverbindung entsteht aus 3 Mol. Anilin und 1 Mol. Sulfochlorid, die mit einem vierten Mol. Anilin zu Ende reagiert, oder daß sich ein Komplex bildet Sulfochlorid-Anilin₄, der in monomolekularer Reaktion zerfällt. Betrachtungen organisch-chemischer Art, die an späterer Stelle folgen, sprachen zugunsten des Schemas III. An ihm möge deshalb die Differentialgleichung (1) abgeleitet werden.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion IIIa werde mit \mathfrak{K} bezeichnet, die Geschwindigkeitskonstante von IIIb mit k_4 ; die Konzentration des Komplexes $\text{C}_7\text{H}_7.\text{SO}_2.\text{Cl}, 3 \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$ sei $[\text{C}]$. Dann gilt:

$$[\text{A}]^3 \cdot [\text{S}] = \mathfrak{K} \cdot [\text{C}]; \quad \frac{dx}{dz} = k_4 \cdot [\text{C}] \cdot [\text{A}].$$

Da nach unseren Anschauungen \mathfrak{K} sehr groß ist und sich sein Gleichgewicht unendlich schnell einstellt, darf man schreiben:

$$\frac{dx}{dz} = \frac{k_4}{\mathfrak{K}} \cdot [\text{A}]^3 \cdot [\text{S}] \cdot [\text{A}] = \frac{k_4}{\mathfrak{K}} \cdot [\text{A}]^4 \cdot [\text{S}] \dots \dots \dots (1a)$$

(1a) ist identisch mit (1).

Weiterhin gelangt man mit Hilfe der organischen Chemie zu der Vermutung, daß das vierte Molekül Anilin in IIIb, welches mit dem Dreier-Komplex reagiert, ersetzt werden kann durch irgendeine andere Base, die an sich nicht mit Toluol-sulfochlorid zu reagieren vermag. Das hat sich in vollem Umfang bestätigt. Die Bildung des Sulfo-anilids wird beschleunigt durch Zusatz von Dimethyl-anilin, und die genaue Untersuchung lehrt, daß diese Beschleunigung proportional ist der ersten Potenz der Dimethyl-anilin-Konzentration. Die Reaktion zwischen Toluol-sulfochlorid und einem Gemenge von Anilin und Dimethyl-anilin geht also so vor sich, daß sich zuerst eine Additionsverbindung bildet Sulfochlorid-Anilin₃, die sich zum Teil umsetzt mit Anilin unter Entstehung von Sulfanilid, Anilin-Chlorhydrat und zwei freien Anilin-Molekülen und zum Teil mit Dimethyl-anilin unter Entstehung von Sulfanilid, Dimethyl-anilin-Chlorhydrat und wieder zwei freien Anilinen.

Die kinetische Gleichung lautet (für den Fall, daß auch die Masse des Dimethyl-anilins während der Reaktion unverändert bleibt):

$$\frac{dy}{dz} = \frac{\mathfrak{K}^3}{\mathfrak{K}} (k_2 \cdot \mathfrak{A} + k_3 \cdot \mathfrak{D}) (\mathfrak{C} - y) \dots \dots \dots (4)$$

(k_3 ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Komplexes mit Dimethyl-anilin [Konzentration \mathfrak{D}], y die Summe der Amin-Chlorhydrate.)

Mit der Gültigkeit dieser Gleichung ist die Existenz einer Additionsverbindung Sulfochlorid-Anilin₃ erwiesen.

Zur Prüfung der Richtigkeit der Gleichung (4) genügt es, zu zeigen, daß das Verhältnis $\frac{k_\alpha}{k_\beta}$ während einer Reaktion und bei geändertem \mathfrak{A} und \mathfrak{D} konstant bleibt. Zu diesem Zweck schreiben wir:

$$\frac{dx}{dz_1} = \frac{\mathfrak{A}^3}{\mathfrak{R}} \cdot k_\alpha \cdot \mathfrak{A} (\mathfrak{E} - x) \text{ (Anilin-Reaktion)} \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{dy}{dz_2} = \frac{\mathfrak{A}^3}{\mathfrak{R}} \cdot (k_2 \cdot \mathfrak{A} + k_\beta \cdot \mathfrak{D}) (\mathfrak{E} - y) \text{ (gemischte Reaktion, mit derselben Anilin-Konzentration wie (5))} \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{\left(\frac{dx}{dz_1}\right)}{\left(\frac{dy}{dz_2}\right)} = \frac{k_2 \cdot \mathfrak{A}}{k_\alpha \cdot \mathfrak{A} + k_\beta \cdot \mathfrak{D}} \cdot \frac{(\mathfrak{E} - x)}{(\mathfrak{E} - y)} \dots\dots\dots (5)/(6) = (7)$$

Für Zeitpunkte gleichen Umsatzes ($x = y$) gilt:

$$\frac{dz_2}{dz_1} = \frac{k_\alpha \cdot \mathfrak{A}}{k_2 \cdot \mathfrak{A} + k_\beta \cdot \mathfrak{D}} \dots\dots\dots (8)$$

(Man darf so schreiben, weil x und y nur von z_1 bzw. z_2 abhängen.)

Integriert:

$$\frac{z_2}{z_1} = \frac{k_\alpha \cdot \mathfrak{A}}{k_2 \cdot \mathfrak{A} + k_\beta \cdot \mathfrak{D}} + \frac{J}{z_1} \dots\dots\dots (9)$$

Die Integrationskonstante J bestimmt sich durch die Bemerkung, daß für $x = 0$ sowohl z_1 wie z_2 gleich Null sind.

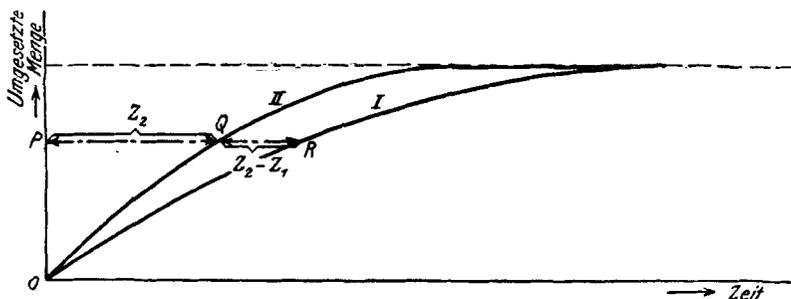
Also:

$$\frac{z_2}{z_1} = \frac{k_2 \cdot \mathfrak{A}}{k_\alpha \cdot \mathfrak{A} + k_\beta \cdot \mathfrak{D}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{x} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{A}}} \left[x \text{ ist gleich } \frac{k_2}{k_\beta} \right]$$

$$x = \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{A}} \cdot \frac{z_2}{z_1 - z_2} \dots\dots\dots (10)$$

Die Kurve der Anilin-Dimethyl-anilin-Reaktion ist der geometrische Ort aller Punkte, welche die Abstände der Punkte der Anilin-Kurve von der Ordinaten-Achse in einem konstanten Verhältnis teilen. Wenn die Konzentrationen des Anilins und des Dimethyl-anilins gleich sind, ist dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_\alpha}{k_\beta}$:

Fig. 1.



I = Anilin-Reaktion; II = Anilin-Dimethyl-anilin-Reaktion;
 OP = $x = y$; PQ = z_2 ; QR = $z_2 - z_1$;
 $x = \frac{PQ}{QR}$.

Als Mittelwert der angestellten Versuche ergab sich:

$$\alpha = 2.3.$$

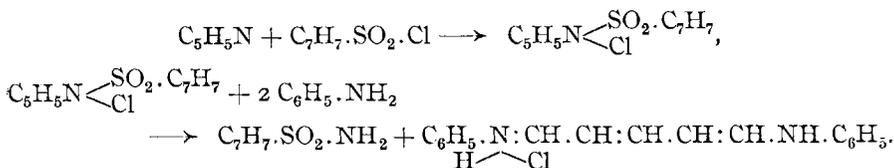
Es muß bemerkt werden, daß die Formel (10) einer großen Genauigkeit nicht günstig ist, da wegen der Flachheit der Anilin-Kurve geringe Fehler in der Ablesung des Punktes R sich sehr stark in α bemerkbar machen.

Wenn man die Reaktion des intermediären Komplexes mit Anilin bzw. Dimethyl-anilin als Ausdruck der Affinität dieser Amine zum Chlorwasserstoff ansieht, so kann man sagen, daß Anilin 2.3-mal basischer ist als Dimethyl-anilin.

Zusammengefaßt stellt sich nun die beschriebene Reaktion dar als ein Fall von negativer Autokatalyse. Der Katalysator Anilin ist zugleich Ausgangsprodukt und verschwindet während der Reaktion. Wir haben das Gegenstück zur Landoltschen Reaktion vor uns, bei welcher die katalysierenden Jod-Ionen nach und nach entstehen¹⁾. Die katalytische Wirkung des Anilins ist stöchiometrisch genau umschrieben. Sie ist außerdem zusammengesetzter Art, indem sie zum Teil vertreten werden kann durch die Tätigkeit des Dimethyl-anilins. Es ist ein beachtenswertes Ergebnis, daß ein Katalysator nicht notwendigerweise auf die Überwindung einer einzigen Reaktionsstufe beschränkt zu sein braucht, sondern daß er mehrere zugleich ermöglichen kann.

Jetzt wird auch die dem organischen Chemiker schon lange bekannte Tatsache verständlich, daß Acylierungen besonders gut in Pyridin-Lösung vor sich gehen. Das Pyridin entspricht dem Dimethyl-anilin. Allerdings muß man einschränkend sagen, daß tertiäre Basen die Acylierung zwar fördern, nicht aber sie hervorrufen können, wenn nicht das primäre Amin sich schon selbst das Säurechlorid einzulagern vermag.

Versuche, die mit Pyridin an Stelle von Dimethyl-anilin gemacht wurden, zeigten zwar einen deutlichen Einfluß dieser Base auf die Geschwindigkeit, aber sie waren zur quantitativen Messung nicht brauchbar, da eine unerwartete Nebenreaktion die Erscheinungen störte. Die Mischung von Toluol-*p*-sulfochlorid mit Anilin und Pyridin färbt sich in kurzer Zeit intensiv rot. Eine Untersuchung, die ich mit Hrn. M. W. Goldberg unternommen habe, zeigte, daß hier derselbe Farbstoff entsteht, den König aus Anilin und Pyridin mit Bromcyan²⁾, Zincke mit Chlor-dinitro-benzol³⁾ erhalten hatte, und der später noch mittels vieler anderer Reagenzien hergestellt wurde, in denen Halogen mit einem stark negativen Rest behaftet ist⁴⁾. Eine weitere derartige Verbindung scheint das Toluol-*p*-sulfochlorid zu sein. Die Entstehung des Königschen Farbstoffes ist zu formulieren:



1) J. Eggert, Ztschr. Elektrochem. **23**, 8 [1917].

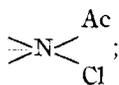
2) W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 105 [1904], **70**, 19, **73**, 100.

3) Th. Zincke, A. **333**, 296 [1904], **338**, 107.

4) Journ. prakt. Chem. [2] **73**, 257 [1906], **83**, 97, 325, **85**, 207, 353 [1912].

Die Ausbeute ist allerdings so gering, daß dieses Derivat des Glutaconaldehyds nicht in reinem Zustand gefaßt werden konnte. Es gab sich zu erkennen durch sein Absorptionsspektrum, das vollständig übereinstimmte mit dem eines Vergleichspräparates, und durch sein Verhalten gegen Lauge, mit der es die intensiv gelbe Farbbase lieferte.

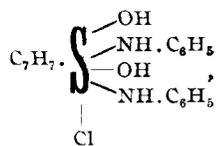
Es bleibt noch übrig zu untersuchen, wie man sich die Konstitution des Komplexes Sulfochlorid, 3 Anilin vorstellen kann. Schon lange bekannt ist, daß sich tertiäre Amine an Säure-chloride anlagern können: Pyridin an Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Oxalylchlorid oder Phosgen; Hexamethylentetramin an Benzoylchlorid⁵⁾. Man formuliert diese Verbindungen:



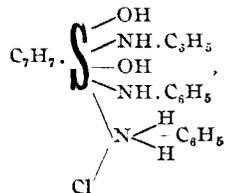
vor allem deshalb, weil sie sich mit Wasser oder Alkohol sofort umsetzen unter Bildung von Amin-Chlorhydrat und organischer Säure oder deren Ester. Bei den Sulfonsäuren ist zwar gegenwärtig noch kein Fall bekannt, aber man wird sich nicht scheuen, die Erfahrungen bei den Carbonsäure-chloriden auch hier anzuwenden. Damit ist ein Anilin untergebracht. Die zwei noch fehlenden dienen vermutlich dazu, die beiden Schwefel-Sauerstoff-Doppelbindungen der Sulfo-Gruppe aufzurichten. Eine solche Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch Anschauungen, die besonders von Staudinger vertreten werden⁶⁾. Nach ihm sind die Carbonsäure-chloride nicht so reaktionsfähig, wie es den Anschein hat, sondern sie werden es erst nach der Aufrichtung des Carbonyl-Sauerstoffs.

Diese Überlegungen genügen, um sich ein Bild zu machen von der Formel des Komplexes. Ich betone aber, daß ihnen, im Gegensatz zu den Aussagen der kinetischen Analyse, keine strenge Beweiskraft zukommt. Sie dienen zwar zur Verdeutlichung der gewonnenen Ergebnisse, doch muß man sich erinnern, daß genügend Tatsachen der präparativen Chemie zur Verfügung stünden, um auch irgend einen andern Reaktionsverlauf hinreichend zu erklären. In diesem Sinne ist der vollständige Verlauf der Reaktion aus dem beigefügten Schema ersichtlich.

1. Auflockerung des Sulfochlorids durch Einlagerung von zwei Anilin-Molekülen:



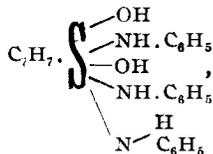
2. Anlagerung des gelockerten Sulfochlorids an den Anilin-Stickstoff:



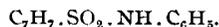
⁵⁾ K. Freudenberg und D. Peters, B. **52**, 1463 [1919]. — Dort auch die weitere Literatur.

⁶⁾ H. Staudinger und E. Anthes, B. **46**, 1417, 1426 [1913]. — Dort auch die ältere Literatur.

3. Abspaltung von Chlorwasserstoff aus diesem Komplex durch Anilin oder Dimethyl-anilin (geschwindigkeitsbestimmende Reaktion):

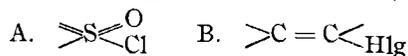


4. Verlust zweier Anilin-Moleküle:



Das Bild macht deutlich, daß das Anilin drei verschiedene Aufgaben zu erfüllen hat. Das Dimethyl-anilin kann nur bei Stufe 3 reaktionsfördernd eingreifen und auch das nur, wenn ihm das Anilin in 1 und 2 schon Vorarbeit geleistet hat.

In rein formaler Hinsicht läßt sich das Chlor an der S-O-Doppelbindung (A) demjenigen an der Äthylenbindung vergleichen, wodurch eine gewisse Einheit hergestellt ist mit der Auffassung von K. H. Meyer⁷⁾, der in der Konfigu-



ration B den Grund für die Reaktionsträgheit sowohl des Halogen-benzols, als auch des Vinylchlorids findet.

Sehr lehrreich erscheint mir auch das angegebene Reaktionsschema im Zusammenhang mit der in der organischen Chemie immer wieder hervortretenden Vermutung, daß es eigentliche Substitutionsvorgänge nicht gibt, sondern daß jede Reaktion auf dem Wege über ein Reaktionsknäuel schließlich auf eine einfache Abspaltung hinausläuft⁸⁾.

Zum Schluß benutze ich die Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Richard Kuhn für seine Anteilnahme an dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

Der Umsatz des Toluol-*p*-sulfochlorids mit Anilin (bzw. mit Anilin und Dimethyl-anilin) vollzieht sich in ätherischer Lösung, und das dabei entstehende Amin-Chlorhydrat scheidet sich im Maße seiner Bildung in krystallinischer Form aus. Um sicher zu sein, daß die durch die kinetische Analyse nachgewiesene Additionsverbindung des Sulfochlorids mit dem Anilin nicht in fühlbarer Menge entsteht, wurden folgende Versuche angestellt. Die teilweise abgelaufene Reaktion wurde unterbrochen, indem man von dem gebildeten Niederschlag abfiltrierte und das Filtrat dabei unmittelbar in überschüssige, verdünnte Salpetersäure einlaufen ließ. Der Niederschlag erwies sich nach dem Auswaschen mit Äther nach Schmelzpunkt (192–195⁰) und Analyse als reines Anilin-Chlorhydrat.

0.1010 g Subst.: 7.60 ccm NH₄.CNS (F = 0.10204).

C₆H₈NCl. Ber. Cl 27.38. Gef. Cl 27.23.

Das Filtrat enthielt keine mit Silbernitrat nachweisbaren Chlor-Ionen. Das deutet darauf hin, daß auch hier die Molekülverbindung nicht in nennens-

⁷⁾ K. H. Meyer, B. 54, 2265 [1921].

⁸⁾ F. A. Kekulé, E. Fischer, A. Werner, H. Wieland u. a. Zusammenge stellt bei F. Henrich, Theorien der Organischen Chemie, 4. Aufl., Braunschweig, S. 165 ff.

werter Konzentration vorhanden sein kann; denn nach allen Erfahrungen müßte sie sich mit Wasser sofort umsetzen unter Bildung des betreffenden Amin-Salzes und der freien organischen Säure.

Es wäre noch denkbar, daß die Affinitätsverhältnisse zwischen Toluol-*p*-sulfochlorid und Dimethyl-anilin der vermehrten Bildung einer Additionsverbindung günstig sind. Aber dieser Einwand ist leicht zu widerlegen durch die Tatsache, daß eine derartige Nebenwirkung des Dimethyl-anilins kinetisch nicht erkennbar ist. Sie müßte zu einer Konzentrations-Verminderung sowohl des Dimethyl-anilins als auch des Sulfochlorids führen, so daß demnach der geschwindigkeits-steigernde Einfluß des Dimethyl-anilins überlagert würde von einem verzögernden. Das Dimethyl-anilin wäre positiver und negativer Katalysator zugleich. Auch bei Gegenwart von Dimethyl-anilin war es nicht möglich, in der von Amin-Chlorhydraten befreiten Lösung nach dem Ansäuern Chlor-Ionen nachzuweisen.

Der Reinheit der benutzten Reagenzien wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Äther: Reiner, käuflicher Äther wurde mit Kaliumpermanganat geschüttelt, bis nichts mehr entfärbt wurde, dann nacheinander mit Natriumbisulfit, mit Lauge und mit Wasser behandelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und schließlich über Natrium wurde unter Vermeidung von Luft-Feuchtigkeit destilliert.

Anilin: Reinstes, käufliches Anilin, über Zinkstaub im Stickstoff-Strom destilliert. Wasserklar. Sdp.₇₆₀ 182°.

Dimethyl-anilin: Wie das vorige, aber im Vakuum.

Toluol-*p*-sulfochlorid: Reines, käufliches, 2-mal aus Petroläthyl (Sdp. 40—70°) umkrystallisiert, dann bei 90° fraktioniert, im Hochvakuum sublimiert. Wasserklare, harte Krystalle, Schmp. 69° (korr.).

Eine noch weitergehende Reinigung nach den angegebenen Methoden ließ die kinetischen Konstanten unverändert.

Zur Verfolgung des Fortganges der Reaktion diente das entstandene Amin-Chlorhydrat. Wegen dessen Unlöslichkeit in Äther war es aber nicht möglich, in der sonst üblichen Weise nur einen Ansatz zu machen und daraus zu den notwendigen Zeiten Proben zu entnehmen. Für jede einzelne Titration war ein neuer Versuch nötig. Das bedingte eine gewisse Ungenauigkeit in der Bestimmung der Anfangs-Konzentrationen, die noch vermehrt wurde durch die Leichtflüchtigkeit des Äthers. Am besten ließ sich diesen Mißständen begegnen durch Herstellung zweier ätherischer Lösungen mit bekanntem Gehalt, von denen die eine das Sulfochlorid enthielt und die andere das Amin. Sie wurden kurz vor Beginn einer Versuchsreihe in Büretten gefüllt und daraus in der erforderlichen Menge zusammengegeben. Als Reaktionsgefäße dienten Reagensgläser, die mit Gummistopfen gut verschlossen wurden. Der Versuch fing an mit dem Augenblick des Einfließens der zweiten — der Sulfochlorid-Lösung. Zahlreiche Proben bewiesen, daß auf diese Art der Fehler wegen nicht genau bekannter Konzentration erträglich blieb. Die mittlere Abweichung war, gemessen an dem Endwert des titrierbaren Chlors, bei einer Reaktion mit der Halbwertszeit 5.7 Stdn. = ± 3%. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 20° ± 0.1°.

Um die Reaktion zu unterbrechen, wurde der ganze Inhalt eines Reagensglases quantitativ in überschüssige, verdünnte, wäßrige Salpetersäure gegossen und durch gutes Umschütteln dafür gesorgt, daß alles überschüssige Sulfochlorid im Äther war und alles Amin im Wasser. Ohne von der ätherischen

Schicht zu trennen, wurde nach Zugabe von eingestellter Silbernitrat-Lösung das Chlor-Ion nach Volhard mit Rhodanammonium und Ferriammoniumsulfat titriert.

Kontrollversuche überzeugten mich, daß die angestrebte Stoppung vollständig war. 5 ccm $n/10$ -HCl wurden zu 30 ccm Wasser gegeben, die 6 Tropfen Anilin enthielten, dann salpetersauer gemacht, mit einer ätherischen Lösung von Sulfochlorid versetzt und mit Silbernitrat und Rhodanammonium sofort titriert. Verbrauch 4.93 ccm. Derselbe Versuch wiederholt, aber erst am nächsten Tag titriert, ergab einen Verbrauch von 4.88 ccm Silbernitrat.

In den nachfolgenden Tabellen⁹⁾ bedeuten \mathfrak{A} , \mathfrak{D} und \mathfrak{E} die Anfangskonzentrationen des Anilins, des Dimethyl-anilins und des Toluol-*p*-sulfochlorids in Mol/Liter, z die Zeit in Stunden, v die Anzahl ccm Ammoniumrhodanid, die dem Amin-Chlorhydrat entsprechen. \mathfrak{K} ist die Gleichgewichtskonstante des Anilin-Sulfochlorid-Komplexes, k_a die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dieses Komplexes mit Anilin und k_s die mit Dimethyl-anilin.

1. Anilin-Sulfochlorid. $\mathfrak{A} = 1.01$; $\mathfrak{E} = 0.100$. Halbwertszeit $t = 15.0$ Stdn.
 $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15.60$; k_a/\mathfrak{K} (Mittel) = 0.0496.

z	4	6	8	17.8	18.8	26.5
v	1.05	1.29	1.61	2.92	2.99	3.69
k_a/\mathfrak{K}	0.0571	482	472	480	473	496

2. Anilin-Sulfochlorid. $\mathfrak{A} = 1.610$, $\mathfrak{E} = 0.100$. Halbwertszeit $t = 2.30$ Stdn.
 $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15.45$, k_s/\mathfrak{K} (Mittel) = 0.0437.

z	1.0	2.0	3.1	4.0	4.35	5.0
v	1.42	2.28	2.93	3.46	3.46	3.78
k_s/\mathfrak{K}	0.0488	452	423	437	402	419

3. Anilin-Sulfochlorid. $\mathfrak{A} = 1.614$, $\mathfrak{E} = 0.158$. Halbwertszeit $t = 2.30$ Stdn.
 $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15.61$, k_s/\mathfrak{K} (Mittel) = 0.0465.

z	0.9	1.5	2.75	3.7	5.5
v	2.15	2.88	4.43	5.23	6.29
k_s/\mathfrak{K}	0.0528	454	453	447	445

4. Anilin-Sulfochlorid. $\mathfrak{A} = 1.29$; $\mathfrak{E} = 0.130$. Halbwertszeit $t = 5.65$ Stdn.
 $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15.60$, k_a/\mathfrak{K} (Mittel) = 0.0447.

z	2.1	2.8	3.5	5.0	7.0	8.5
v	1.70	2.06	2.30	2.98	3.79	4.20
k_s/\mathfrak{K}	0.0468	443	405	452	462	452

5. Anilin-Sulfochlorid. $\mathfrak{A} = 1.29$; $\mathfrak{E} = 0.084$. Halbwertszeit $t = 5.70$ Stdn.
 $t \cdot \mathfrak{A}^4 = 15.88$, k_a/\mathfrak{K} (Mittel) = 0.0451.

z	2.0	3.0	4.4	7.0	10.0
v	0.99	1.30	1.67	2.38	2.89
k_s/\mathfrak{K}	0.0468	447	417	432	474

6. Anilin-Dimethyl anilin-Sulfochlorid. $\mathfrak{A} = 1.00$; $\mathfrak{D} = 2.00$; $\mathfrak{E} = 0.080$. Halbwertszeit $t = 7.1$ Stdn. λ (Mittel; ber. in Verbindung mit Versuch Nr. 1) = 2.10.

z_2	4.0	6.0	10.0
v	1.27	1.74	2.51
z_1	7.80	11.80	19.40
λ	2.10	2.07	2.13

⁹⁾ In den Tabellen ist zur Raumersparnis, den Forderungen der Berichte-Redaktion entsprechend, nur das nötigste Zahlenmaterial niedergelegt. Es findet sich vervollständig in einer demnächst erscheinenden Abhandlung in der Ztschr. physikal. Chem., wo in anderem Zusammenhang die Ergebnisse dieser Untersuchung benutzt werden.

7. Anilin-Dimethyl-anilin-Sulfochlorid. $\mathfrak{M} = 1.0$; $\mathfrak{D} = 1.0$; $\mathfrak{S} = 0.080$
 Halbwertszeit $t = 10.1$ Stdn. x (Mittel; ber. in Verbindung mit Versuch Nr. 1) = 2.455.

z_2	5.0	7.43	10.5	12.5
v	1.21	1.62	2.04	2.35
z_1	7.1	10.4	14.55	17.8
x	2.38	2.48	2.60	2.36

371. R. Weißgerber und Chr. Seidler: Über die Aufspaltung heterocyclischer Verbindungen des Steinkohlenteers.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]
 (Eingegangen am 7. September 1927.)

Die unter den Bestandteilen des Steinkohlenteers sich findenden, einfachen oder kondensierten Fünfringe gehören in vielen Fällen zu denjenigen Begleitern der Kohlenwasserstoffe, welche aus technischen und wirtschaftlichen Gründen entfernt werden müssen, wofür diese zur weiteren chemischen Verarbeitung geeignet sein sollen. Es sei in dieser Hinsicht nur an Körper wie Thiophen, Cumaron, Inden, Thionaphthen, Indol erinnert, über deren Trennung von den sie begleitenden Kohlenwasserstoffen seit Jahrzehnten technische Verfahren ausgearbeitet und angewendet worden sind. Die Mengen dieser Begleitkörper in den einzelnen Fraktionen sind sehr verschieden. Sie betragen vielfach nur wenige Prozente der mit ihnen annähernd gleichsiedenden Kohlenwasserstoffe, können aber in einzelnen Fällen sich in den entsprechenden Ölen derartig anhäufen, daß deren Reinigung, wie z. B. bei den hochsiedenden Lösungs-Benzolen, sehr empfindliche, 30 und mehr Prozent der Ausgangsfraktion betragende Verluste bedeuten. So hat es denn auch nicht an Versuchen gefehlt, die seit vielen Jahren angewendete Schwefelsäure-Behandlung, welche fast durchgängig die genannten Begleitkörper in nahezu wertlose Harze verwandelt, durch Verfahren zu ersetzen, welche diese Verbindungen in anderweitig brauchbare Umwandlungsprodukte überführt. Als naheliegend für derartige Verfahren erscheint hier die Aufspaltung des meist heterocyclisch auftretenden Fünfringes, welche in letzterem Falle prinzipiell zu Verbindungen von saurem oder basischem Charakter führt und damit eine glatte Trennung des Spaltprodukts von dem sich neutral verhaltenden Kohlenwasserstoff ermöglicht. Die nachfolgenden Versuche zeigen einen neuen Weg dieser Art, welcher in bestimmten Fällen in eindeutig und glatt verlaufender Reaktion zum Ziele führt. Er besteht in der Einwirkung von Ätzkali bei hohen Temperaturen auf die neben dem Fünfring einen Phenylkern enthaltenden, heterocyclischen Verbindungen, wobei, entgegen der bisherigen Erfahrung über die Beständigkeit dieser Fünfringe, in allen Fällen unter Aufspaltung die Bildung eines in *ortho*-Stellung substituierten Toluols erfolgt. Diese teils als Hydrolyse, teils als Oxydation auffaßbare Reaktion läßt sich nur unter Annahme der Bildung von Ameisensäure formulieren, die indessen unter den Versuchsbedingungen in die, auch experimentell bei den Versuchen beobachtete, Kohlensäure übergehen dürfte.