

377. Jarosław Sereda: Reaktionen der Mineralöl-sulfonsäuren mit aromatischen Aminen (V. Mitteil. „Über Mineralöl-sulfonsäuren“^{*)}).

[Aus d. Laborat. für Petroleum-Technologie d. Techn. Hochschule Lwów, Polen.]
(Eingegangen am 6. September 1935.)

Beim Erhitzen reiner Mineralöl-sulfonsäuren¹⁾ mit Anilin wurde an Stelle des erwarteten krystallinischen Anilinsalzes bzw. Anilids neben einem Kohlenwasserstoff Sulfanilsäure²⁾ als Hauptprodukt der Reaktion erhalten, entsprechend der Gleichung: $R \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_4(NH_2) \cdot SO_3H + R \cdot H$. Da wir es hier mit einer Wanderung der Sulfogruppe von einer Verbindung zur anderen zu tun haben, welche Tatsache bis jetzt wenig beachtet und in Handbüchern übergangen wird, so wurde beschlossen, diese Reaktion näher zu untersuchen.

In der Literatur konnte man nur wenige Beispiele für die Abspaltung der Sulfogruppe unter Einwirkung aromatischer Amine finden. Bei diesen Reaktionen findet entweder eine Substitution derselben durch den Arylaminrest³⁾ oder deren Abspaltung bei gleichzeitiger Arylierung der Aminogruppe⁴⁾ statt. Was jedoch mit der abgespaltenen Sulfogruppe geschehen ist, darüber geben die zitierten Veröffentlichungen keinen Aufschluß. Die Bildung einer Arylamino-sulfonsäure bei der Einwirkung einesamins auf eine Sulfonsäure wird nur in zwei Arbeiten besprochen: Das Anilinsalz der *p*-Phenol-sulfonsäure zerfällt beim Erhitzen in Phenol und Sulfanilsäure⁵⁾, und die [Naphthol-1-äthyläther]-sulfonsäure-4 liefert beim Erhitzen mit Anilin bzw. *p*-Toluidin Sulfanilsäure (Anilinsalz) bzw. *p*-Tolyl-naphthionsäure und α -Naphthol-äthyläther⁶⁾. Es ist ferner bekannt, daß manche Naphthalin-sulfonsäuren, mit α -Naphthylamin erhitzt, Naphthionsäure bilden⁷⁾.

Die Bildung von Sulfanilsäure beim Erhitzen von Mineralöl-sulfonsäuren mit Anilin kann als Folge der Abspaltung der Sulfogruppe aufgefaßt werden, könnte aber durch Anwesenheit von Schwefelsäure oder deren Estern bedingt sein. Im ersten Falle würde die direkte Umwandlung von Anilinsulfat, im zweiten die Bildung von Anilinsulfat⁸⁾ aus Schwefelsäure-alkylestern und die weitere Umwandlung desselben zur Sulfanilsäure⁹⁾ führen. Zwecks Ausschaltung erst-erwähnter Möglichkeit wurden Mineralöl-sulfonsäuren durch schwefelsäure-freie Salzsäure aus ihren Natriumsalzen in Freiheit gesetzt und, um die Anwesenheit von Schwefelsäure-estern auszuschließen, wurden

^{*)} vergl. Fußnote 1.

¹⁾ St. Pilat, J. Sereda u. W. Szankowski, Mitteil. I: Petroleum **29**, Nr. 3, 1 [1933]; J. Sereda, Mitteil. II: Petroleum **30**, Nr. 19, 2 [1934]; St. Pilat u. J. Sereda, Mitteil. III: Fettchem. Umschau **41**, 171, 200, 237 [1934]; St. Pilat u. W. Szankowski, Mitteil. IV: Petroleum **31**, Nr. 10, 1 [1934].

²⁾ Durchgeführt im Jahre 1926/1927; Diplomarbeit von J. Sereda.

³⁾ z. B.: M. Conrad u. W. Fischer, A. **273**, 113 [1893]; vergl. Beilstein XII, 100, Syst.-Nr. 1598 [1929].

⁴⁾ z. B.: Dtsch. Reichs-Pat. 158923 [1905], 159353 [1905].

⁵⁾ E. Kopp (O. Meister), B. **4**, 978 [1871]; L. Pratesi, B. **4**, 970 [1871].

⁶⁾ O. N. Witt u. W. Schneider, B. **34**, 3184—3185 [1901]; vergl. Beilstein XI, 272, Syst.-Nr. 1556 [1928].

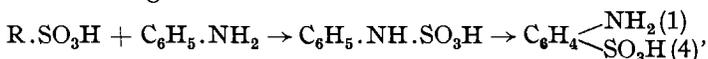
⁷⁾ Privatmitteilung von Prof. Dr. E. Sucharda, Techn. Hochschule, Lwów.

⁸⁾ F. Heusler, B. **28**, 498 [1895].

⁹⁾ D. Holde (B. Bleyberg), Kohlenwasserstofföle ... [1933], S. 235; Limpricht, B. **7**, 1349 [1874].

gereinigte Natriumsulfonate längere Zeit mit Wasser¹⁰⁾ und Alkalien¹¹⁾ gekocht. Die Lösungen der abgeschiedenen Sulfonsäuren waren auch nach dem Kochen mit Alkalien frei von SO_4 -Ionen, enthielten daher weder Schwefelsäure, noch deren Ester; sie reagierten trotzdem mit Anilin unter Bildung von Sulfanilsäure und Kohlenwasserstoffen. Da manche Schwefelsäure-ester gegenüber Alkalien recht beständig sind¹²⁾, wurden die Sulfonsäuren noch über die Sulfonsäure-chloride gereinigt. Aber auch so dargestellte Sulfonsäuren reagierten mit Anilin in der erwähnten Weise.

Es wurde bei Ausführung der Reaktion mit Anilin beobachtet, daß unter 160° aus dem Reaktionsgemisch Anilinsulfat, über 160° Sulfanilsäure isoliert werden kann. Da die Abwesenheit von Schwefelsäure und deren Ester festgestellt war, konnte die Bildung von Anilinsulfat nicht direkt erfolgen, sondern sekundär unter Mitwirkung von Wasser, welches in den hydrophilen Mineralöl-sulfonsäuren stets enthalten ist. Dieses wäre nur möglich, wenn angenommen wird, daß bei der Reaktion zunächst Phenyl-sulfaminsäure entsteht, die sich bekanntlich¹³⁾ bei höheren Temperaturen in Sulfanilsäure umlagert:



und beim Erhitzen mit Wasser Anilin und Schwefelsäure¹⁴⁾ bildet:



Nach Obigem ist es nun klar, daß im Reaktionsgemisch (unter 160°) nur Anilinsulfat gefunden werden kann.

Der gleiche Reaktionsverlauf ist bei Verwendung von *o*- und *p*-Toluidin festgestellt worden, wobei beim Kochen des Reaktionsgemisches im ersten Falle 2-Amino-toluol-5-sulfonsäure gebildet wird, da die Sulfogruppe wie beim Anilin in die *p*-Stellung eintritt. Dagegen spaltet *p*-Toluidin bei dieser Temperatur aus Mineralöl-sulfonsäuren selbst bei längerem Kochen die Sulfogruppe nicht ab. Die Reaktion setzt erst unter Druck bei 220 – 230° ein und ergibt, offenbar weil die *p*-Stellung besetzt ist, durch Einwirkung von Wasser auf *p*-Tolyl-sulfaminsäure¹⁵⁾ *p*-Toluidinsulfat.

Die Entstehung von Aminsulfaten bei der Einwirkung aromatischer Amine auf Mineralöl-sulfonsäuren bildet einen, vorläufig noch indirekten Beweis dafür, daß die Reaktion über Aryl-sulfaminsäuren geht.

Die Isolierung von Anilinsulfat als eines sekundären Zwischenproduktes der Reaktion, welche letzten Endes zur Sulfanilsäure führt, könnte als eine gleichfalls indirekte Stütze für die Ansicht gelten, daß der technische Backprozeß zur Herstellung von Sulfanilsäure aus Anilinsulfat, über die Phenyl-sulfaminsäure geht¹⁶⁾ trotzdem diese im Backgut bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnte¹⁷⁾.

¹⁰⁾ L. Gurwitsch, Wissenschaftl. Grundlagen ... [1924], S. 274.

¹¹⁾ vergl. Fußnote 8.

¹²⁾ R. Benedikt u. F. Ulzer, Monatsh. Chem. 8, 208 [1887].

¹³⁾ J. Wagner, B. 19, 1157 [1886]; E. Bamberger u. E. Hindermann, B. 30, 654 [1897]; E. Bamberger u. J. Kunz, B. 30, 2275 [1897]; A. Seyewetz u. Bloch, C. 1907, I 1792; P. Baumgarten, B. 59, 1976 [1926]; A. Quilico, C. 1927, I 1456.

¹⁴⁾ W. Traube, B. 23, 1654 [1890].

¹⁵⁾ C. Paal u. H. Jänicke, B. 23, 3164 [1895].

¹⁶⁾ W. Traube, B. 23, 1656 [1890], 24, 360 [1891]; E. Bamberger u. E. Hindermann, B. 30, 655 [1897].

¹⁷⁾ W. Huber, Helv. chim. Acta 15, 1383 [1932].

Versuche, die Aryl-sulfaminsäure zu isolieren, sind bis jetzt auch bei der Einwirkung der Mineralöl-sulfonsäuren auf Amine ohne Erfolg geblieben. Als getrocknetes *p*-Toluidin mit vollständig wasser-freien¹⁸⁾ Sulfonsäuren auf 220—230° erhitzt wurde, erhielt man die 4-Amino-toluol-3-sulfonsäure, woraus zu entnehmen ist, daß, wenn die *p*-Stellung besetzt ist, die Sulfogruppe nach der *o*-Stellung zur Aminogruppe dirigiert wird, wie es auch beim Backprozeß der Fall ist.

Erwähnenswert wäre noch eine bei der Einwirkung aromatischer Amine auf Mineralöl-sulfonsäuren gleichzeitig verlaufende Nebenreaktion. Es wurde nämlich wiederholt beim Lösen des Reaktionsproduktes in Alkalien, das Entweichen von Ammoniak beobachtet, und gelegentlich der Versuche mit *p*-Toluidin konnte ein krystallinisches Ammoniumsalz erhalten werden, welches als Ammoniumsulfat erkannt wurde. Der Verlauf dieser Reaktion klärte sich auf, als aus dem Reaktionsgemisch mit Anilin Diphenylamin isoliert wurde: $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{NH} + \text{NH}_3$. Es ist bekannt, daß Diphenylamin durch längeres Erhitzen von Anilin mit dessen Chlorhydrat oder anderen Verbindungen entsteht¹⁹⁾, was bei den besprochenen Versuchen jedoch kaum in Frage kommt, da die Salzsäure aus dem Reaktionsgemisch genau entfernt wurde. Als Ursache der Diphenylamin-Bildung ist bei diesen Reaktionen vielmehr die Anwesenheit der Mineralöl-sulfonsäuren anzunehmen, und zwar umso mehr, als die Bildung von Diphenylamin durch Erhitzen von Anilin mit aromatischen Sulfonsäuren aus der Patent-Literatur bekannt ist²⁰⁾.

Die Untersuchung einzelner Gruppen von Mineralöl-sulfonsäuren ergab, daß aromatische Amine die Sulfogruppe nur aus den öl-löslichen β - und δ -Säuren²¹⁾ abspalten, wogegen die aus sauren Raffinations-Abfällen erhaltenen α - und γ -Säuren, die in Mineralölen unlöslich sind, mit den erwähnten Aminen in dieser Richtung nicht reagieren. Es verdient jedoch hervorgehoben zu werden, daß sämtliche Gruppen von Mineralöl-sulfonsäuren, also auch jene, welche mit aromatischen Aminen nicht in dem erwähnten Sinne reagieren, beim Kochen mit 20-proz. Salzsäure die Sulfogruppe abspalten.

Die Reaktion der Mineralöl-sulfonsäuren mit aromatischen Aminen ist, wie sich aus Obigem ergibt, mit der Abspaltung der Sulfogruppe und deren Eintritt in das Amin-Molekül verknüpft. Gleichzeitig wird ein Teil des Amins unter Abspaltung von Ammoniak in ein Diarylamin verwandelt.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von K. Macura und A. Udrycki.)

Darstellung reiner Mineralöl-sulfonsäuren.

Als Ausgangsprodukt wurden verwendet: für α - und γ -Säuren technisches Natrium- bzw. Calciumsalz, aus dem Schmieröl-Säureschlamm nach

¹⁸⁾ Analoge Versuche mit anderen Aminen, insbesondere solchen, bei welchen die 2- und 4-Stellung besetzt ist, sind im Gange.

¹⁹⁾ Beilstein XII, 174, Syst.-Nr. 1601 [1929].

²⁰⁾ A. Lachman, Amer. Pat. 1549136 (C. 1925, II 2296).

²¹⁾ Die Bezeichnung α -, β - usw. bezieht sich ausschließlich auf die Einteilung der Mineralöl-sulfonsäuren in durch Löslichkeit und Herkunft unterscheidbare Gruppen, vergl. Fußnote 1, Mitteil. I—III.

früher angegebenem Verfahren²²⁾ hergestellt; für β -Säuren technische Natriumseifen aus Abfall-Laugen nach der Raffination leichter und mittelschwerer Maschinenöle mit konz. Schwefelsäure und schließlich für δ -Säuren technische Sulfo-seifen aus alkohol. Laugen, die bei der Herstellung weißer Vaselineöle mittels rauchender Schwefelsäure abfallen. Die Reinigung dieser technischen Sulfonate von neutralen öligen und harzigen, sowie von sauren Beimengungen erfolgte nach der früher angegebenen Methode²³⁾. Eventuell vorhandene Schwefelsäure-ester wurden durch andauerndes Kochen der wäßrigen Lösungen der Sulfonate mit und ohne Zugabe von Alkalien zerstört. Sulfonsäure-chloride erhielt man aus trocknen Natriumsulfonaten nach der Heffterschen²⁴⁾ Methode; sie wurden nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser in Äther gelöst, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und mit Natronlauge verseift. Die freien Sulfonsäuren sind aus den gereinigten Sulfonaten mittels reiner Salzsäure bereitet worden, wobei die Einwirkung der Salzsäure so lange fortgesetzt wurde, bis der Aschen-Gehalt der Sulfonsäuren auf weniger als 0.05% sank. Die β - und δ -Säuren wurden aus angesäuertem wäßriger Lösung mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit verd. Salzsäure gewaschen, dagegen die α - und γ -Säuren aus alkohol. Lösungen ihrer Na-Salze mit gasförmigem Chlorwasserstoff ausgeschieden.

Reaktionen mit Anilin.

Vor jedem Versuch wurde die Lösung der Sulfonsäuren auf SO_4 -Ionen mittels Bariumchlorids nach Ausschütteln mit gesättigter Chlornatrium-Lösung geprüft. Für die Versuche wurde eine 10, 20 bzw. 100 g Sulfonsäuren enthaltende Menge der Säurelösung mit etwa 30, 40 oder 100 g Anilin versetzt, mit Äther bzw. bei der α - und γ -Säuren nach Abreiben des Alkohols mit Aceton verdünnt und nach der Ausscheidung des salzsauren Anilins abfiltriert. Hierauf wurden das Lösungsmittel und geringe Mengen Anilin, so lange noch Wasser überdestillierte, abgetrieben und das zurückgebliebene Gemisch $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. am Rückflußrohr im Sieden erhalten. Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurde das Reaktionsgemisch mit Äther bzw. Aceton verdünnt, der entstandene Niederschlag mit dem Lösungsmittel ausgewaschen und mit Wasser ausgekocht. Aus der wäßrigen Lösung wurde, eventuell nach Entfärbung mit in Wasser ausgekochter Kohle, kristallisiert.

Die α - und γ -Säuren geben, falls sie hinreichend gereinigt oder über das Sulfochlorid rein dargestellt sind, beim Erhitzen mit Anilin keinen Niederschlag. Dagegen lassen nicht genügend gereinigte Säuren geringe Mengen Sulfanilsäure entstehen, was durch Beimengung von β -Säuren verursacht wird.

Die β - und δ -Säuren reagieren, selbst wenn sie bestens gereinigt bzw. über ihre Sulfochloride dargestellt wurden, mit Anilin unter Bildung eines Niederschlages. 10 g Sulfonsäuren geben bei einmaligem Erhitzen auf den Kochpunkt von Anilin 0.3—0.4 g Niederschlag, dessen Menge bei 10-maligem Kochen zusammen etwa 2 g beträgt. Dieses Mengen-Verhältnis änderte sich nicht, als 100 g Sulfonsäuren verwendet wurden (22 g).

²²⁾ St. Pilat u. J. Sereda, Engl. Pat. Nr. 343 530; Amer. Pat. 1933 070.

²³⁾ vergl. Fußnote 1, Mitteil. III.

²⁴⁾ B. 28, 2259, nach Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden [1923], S. 289.

Das aus Wasser in Gestalt glänzender Plättchen oder weißer Säulen umkrystallisierte Produkt wurde als Amino-benzol-sulfonsäure erkannt.

0.0398 g Sbst. (bei 150° getrockn.): 2.86 ccm N (19°, 722 mm). — 0.0365 g Sbst.: 2.65 ccm N (19°, 719 mm). — 0.1538 g Sbst.: 0.2045 g BaSO₄. — 0.1736 g Sbst.: 0.2287 g BaSO₄.

C₆H₄(NH₂).SO₃H. Ber. N 8.09, S 18.51.

Gef. „ 7.98, 8.03, „ 18.26, 18.10.

Da unter diesen Reaktionsbedingungen nur ein *p*-Derivat erwartet werden konnte²⁵⁾, begnügte man sich mit der Identifizierung der Substanz als Sulfanilsäure durch Bildung des gelben Azofarbstoffes mit Salicylsäure²⁶⁾, sowie durch Untersuchung des Verhaltens des Azofarbstoffes mit β -Naphthol bei der Einwirkung von Alkalilauge²⁷⁾.

Beim Erhitzen der β - und δ -Sulfonsäuren mit Anilin auf Temperaturen zwischen 130° und 160° wurden nur geringe Mengen (0.02—0.03 g aus 10 g) eines Niederschlages erhalten, der mit Äther ausgewaschen, analysiert und als normales Anilinsulfat identifiziert wurde.

0.0279 g Sbst.: 0.0224 g BaSO₄. — 0.0151 g Sbst.: 0.0119 g BaSO₄.

(C₆H₅.NH₂)₂, H₂SO₄. Ber. S 11.28. Gef. S 11.03, 10.82.

Durch Abspaltung der Sulfogruppe aus Mineralöl-sulfonsäuren entsteht ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, zu dessen Isolierung das Lösungsmittel abdestilliert und das Anilin durch Auswaschen mit verd. Salzsäure, bis zum Verschwinden der Reaktion mit Bromwasser, entfernt wurde. Das zurückbleibende Gemisch nicht durchreagierter Sulfonsäuren und neuentstandener Kohlenwasserstoffe wurde in schwach alkalischer, wäßriger Lösung mit Äther behandelt, die Äther-Lösungen mit Wasser zur Entfernung etwa mitgerissener Sulfonate ausgewaschen und mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtreiben des Lösungsmittels und Abscheidung harziger Verunreinigungen mit Pentan, wurde ein öliges Produkt erhalten, aus welchem nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag ausfiel. Aus 70-proz. Alkohol, in dem die Krystalle löslich waren, konnte die Substanz in Form glänzender, farbloser Plättchen von charakteristischem Geruch erhalten werden, die, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 53.5—54° schmolzen, in Säuren löslich waren und als Diphenylamin erkannt wurden.

0.0292 g Sbst.: 2.22 ccm N (24°, 712 mm). — 0.0349 g Sbst.: 2.64 ccm N (24°, 723 mm).

(C₆H₅)₂NH. Ber. N 8.29. Gef. N 8.18, 8.27.

Nach 10-maligem Erhitzen mit Anilin wurden aus 10 g δ -Sulfonsäuren 4.3 g öliges Produkt, davon etwa 3 g Kohlenwasserstoffe und 1 g Diphenylamin erhalten; die Kohlenwasserstoffe waren leichter als Wasser, ihr Kohlenwasserstoff-Charakter wurde festgestellt.

Reaktionen mit *o*- und *p*-Toluidin.

Da sich beide mit Anilin reagierenden Sulfonsäure-Gruppen ähnlich verhalten, wurden für die Versuche mit den Toluidinen die leichter zu reinigenden δ -Säuren verwendet. Die Durchführung der Reaktion war die gleiche, wie beim Anilin.

Die Reaktion mit *o*-Toluidin bei dessen Siedetemperatur ergab nach Verdünnung des Gemisches mit Äther erst nach einiger Zeit einen krystalli-

²⁵⁾ E. Bamberger u. J. Kunz, vergl. Fußnote 13.

²⁶⁾ W. W. Scharwin u. a. C. 1930, I 2243.

²⁷⁾ L. Benda, B. 44, 3306 [1911].

nischen Niederschlag. Im Einschmelzrohr bei 220—230° entsteht der Niederschlag bereits im Reaktionsgemisch; bei einmaligem Erhitzen werden aus 10 g Sulfonsäure 0.4 g, bei Siedetemperatur nur 0.2 g erhalten. Da eine Verunreinigung des Produktes mit geringen Mengen von *o*-Toluidinsulfat festgestellt wurde, mußte letzteres durch Alkohol entfernt werden, wonach die wäßrige Lösung der Substanz auf Zusatz von Bariumchlorid sich nicht mehr trübte; desgleichen blieb die Lösung nach dem Kochen in Gegenwart von Alkalien nach Zugabe von BaCl₂ klar. Das aus Wasser umkrystallisierte Produkt wurde bei 130° getrocknet und analysiert. Das Ergebnis stimmte auf eine Amino-toluol-sulfonsäure.

0.0230 g Sbst.: 1.54 ccm N (20°, 725 mm). — 0.0375 g Sbst.: 2.56 ccm N (20°, 719 mm).
 CH₃.C₆H₃(NH₂).SO₃H. Ber. N 7.48. Gef. N 7.44, 7.52.

Mit Wasser im Einschmelzrohr auf 180—200° erhitzt, spaltet diese Säure die Sulfongruppe ab, was unter Berücksichtigung der leichten Löslichkeit in Wasser und der geringeren in Alkohol auf die 2-Amino-toluol-5-sulfonsäure hindeutet. Nach Janowsky²⁸⁾ gibt die wäßrige Lösung dieser Säure mit PbO₂ eine rosa Färbung, die in grün und violett umschlägt. Diese Farbreaktion gab auch das mit *o*-Toluidinsulfat verunreinigte Produkt; dagegen lieferte die reine Säure eine rosa Färbung, die in kirschrot umschlug. Es wurde bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß die vorübergehende Grünfärbung für *o*-Toluidinsulfat charakteristisch ist, was an einem besonders bereiteten, reinen Präparat bestätigt wurde.

Mit *p*-Toluidin wurde das Sulfonsäure-Gemisch wiederholt mehrere Stunden gekocht, ohne daß beim Verdünnen mit Äther ein Niederschlag entstanden wäre, womit die Abwesenheit von Schwefelsäureestern erwiesen ist. Nach 3—4-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 220—230° zeigte sich in dem mit Äther verdünnten Gemisch ein krystallinischer Niederschlag in Form silberglänzender, in Wasser und heißem Alkohol löslicher Blättchen. Nach dem ersten Erhitzen werden aus 10 g Sulfonsäuren 0.6—0.8 g Niederschlag erhalten, nach dem zweiten 0.3—0.4, nach dem dritten ebenfalls etwa 0.3 g, doch hatten die zuletzt erhaltenen Krystalle ein anderes Aussehen; auch waren sie mit neutraler Reaktion leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, entwickelten mit Alkalien Ammoniak und ergaben mit Bariumchlorid Bariumsulfat. Die Substanz war mithin Ammoniumsulfat.

0.1083 g Sbst.: 16.4 ccm 0.1-n. H₂SO₄, 0.1903 g BaSO₄.
 (NH₄)₂SO₄. Ber. NH₃ 25.78, S 24.27. Gef. NH₃ 25.80, 24.13.

Die in Alkohol lösliche Substanz (Schmp. etwa 230° unt. Zers.) scheidet unter der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak *p*-Toluidin, ihre wäßrige Lösung auf Zusatz von Bariumchlorid Bariumsulfat ab; sie wurde als normales *p*-Toluidinsulfat identifiziert.

0.0850 g Sbst. (aus Alkohol wiederholt krystallisiert und bei 120° getrocknet): 0.0626 g BaSO₄. — 0.0337 g Sbst.: 2.78 ccm N (21°, 717 mm).

(CH₃.C₆H₄.NH₂)₂.H₂SO₄. Ber. S 10.26, N 8.97. Gef. S 10.12, N 9.03.

Normales *p*-Toluidinsulfat, sowohl in obiger Weise erhaltenes als auch besonders bereitetes, ist in Äther unlöslich, daher ist die diesbezügliche gegenteilige Angabe in Beilsteins Handbuch²⁹⁾, wie auch in der dort zitierten Originalarbeit³⁰⁾ nicht richtig.

²⁸⁾ B. 21, 1804 [1888]; vergl. Beilstein XIV, 726, Syst.-Nr. 1923 [1931].

²⁹⁾ XII, 881, Syst.-Nr. 1683 [1929].

³⁰⁾ J. S. Muspratt u. A. W. Hofmann, A. 54, 19 [1895].

Die Entstehung von Sulfaten an Stelle von Amino-arylsulfonsäuren könnte durch Hydrolyse der primär gebildeten Aryl-sulfaminsäure gedeutet werden, welche Hydrolyse infolge nicht genügender Entwässerung der Mineralöl-sulfonsäuren durch Abdestillieren des Wassers mit einem Teile der Basen stattfinden konnte. Daher wurde eine Lösung von 10 g Sulfonsäuren und 20 g *p*-Toluidin in Petroläther mit P_2O_5 völlig getrocknet und nach Abtreiben des Lösungsmittels im Einschmelzrohr wie früher erhitzt. Nach Lösen des Reaktionsgemisches in Äther wurden 0.64 g eines weißen, krystallinischen Niederschlages erhalten, der in Wasser mit saurer Reaktion und auch in Alkohol löslich war. Die wäßrige Lösung gab nach dem Kochen mit Bariumchlorid kein Bariumsulfat. Mit Silbernitrat wurde ein in heißem Wasser schwerlösliches Silbersalz erzeugt, das Kaliumsalz war in Kalilauge schwerlöslich. Die wäßrige Lösung der Säure lieferte mit PbO_2 eine weinrote Färbung. Mit Wasser auf 180—200° erhitzt, spaltete die Substanz die Sulfongruppe ab. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß die Verbindung als 4-Amino-toluol-3-sulfonsäure anzusehen ist.

0.0296 g Sbst.: 1.96 ccm N (21°, 727 mm).

$CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. Ber. N 7.48. Gef. N 7.36.

Bei wiederholtem Erhitzen des Reaktionsgemisches entstehen wahrscheinlich auch entsprechende Ditolylamine, die jedoch nicht isoliert wurden.

378. W. Voss und W. Wachs: Über Cyclohexylsulfid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 10. September 1935.)

In einer Arbeit von Voss und Blanke¹⁾ ist das Cyclohexylsulfid neben anderen Estern der schwefligen Säure als Beispiel für den Umsatz von Thionylchlorid mit Alkoholen genannt worden. Für die durch Analyse (Bestimmung von C, H, S) und refraktometrische Untersuchung geprüfte Substanz ist als Siedepunkt Sdp.₁₉ 182° angegeben worden. Erwas später haben Kitasato und Sone²⁾ ebenfalls über eine durch Umsatz von Thionylchlorid und Cyclohexanol in Gegenwart von Pyridin erhaltene Substanz berichtet, für die als Siedepunkt Sdp.₁₂ 55° angegeben und die auf Grund einer Bestimmung des Schwefel-Gehaltes als Cyclohexylsulfid angesprochen worden ist. Kürzlich haben P. Carre und D. Libermann³⁾ bei einer Nachprüfung dieser beiden Angaben festgestellt, daß weder das von Voss und Blanke, noch das von Kitasato und Sone beschriebene Verfahren zum Cyclohexylsulfid führt. Bei Anwendung der Vorschrift von Voss und Blanke soll nur Cyclohexen entstehen und nach der Vorschrift der japanischen Forscher gleiche Teile von Cyclohexen und Cyclohexanol; insbesondere sei das Produkt vom Sdp.₁₂ 55° mit Cyclohexanol identisch.

Zu diesen Angaben möchten wir im folgenden Stellung nehmen: Der Erklärung, die für den von Kitasato und Sone angegebenen Siedepunkt angeführt wird, können wir nicht widersprechen. Widersprochen wird aber mit allem Nachdruck der Stellungnahme zu den Befunden von Voss und Blanke. Auf Grund der inzwischen vorgenommenen Nachprüfung werden

¹⁾ A. 485, 258 [1931].

²⁾ B. 64, 1142 [1931].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 2, 160 [1935].