

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 Ditolyamine, 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 Blanke<sup>1)</sup> 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.<sub>19</sub> 182° angegeben worden. Erwas später haben Kitasato und Sone<sup>2)</sup> ebenfalls über eine durch Umsatz von Thionylchlorid und Cyclohexanol in Gegenwart von Pyridin erhaltene Substanz berichtet, für die als Siedepunkt Sdp.<sub>12</sub> 55° angegeben und die auf Grund einer Bestimmung des Schwefel-Gehaltes als Cyclohexylsulfid angesprochen worden ist. Kürzlich haben P. Carre und D. Libermann<sup>3)</sup> 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.<sub>12</sub> 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

<sup>1)</sup> A. 485, 258 [1931].

<sup>2)</sup> B. 64, 1142 [1931].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 2, 160 [1935].

die damals gemachten Angaben aufrecht erhalten<sup>4)</sup> und ergänzt. Wie aus den Angaben im Versuchs-Teil hervorgeht, lassen sich auch größere Mengen von Cyclohexylsulfid gewinnen und recht gut destillieren. Weiter hat sich das von Voss und Blanke hergestellte und aufbewahrte Produkt über 7 Jahre gehalten und zeigte nach Reinigung die gleichen physikalischen Konstanten, wie ein frisch hergestelltes Produkt. Auf Grund der vollständigen Analyse, Molgewichts-Bestimmung und der als Produkt einer alkalischen Verseifung isolierten Menge Cyclohexanol müssen wir die isolierten Produkte als neutrales Cyclohexylsulfid,  $C_{12}H_{22}O_3S$ , ansprechen. Insbesondere stützen wir uns dabei auf die durchaus befriedigende Übereinstimmung der gefundenen Werte für die Molrefraktion mit den berechneten Werten. Für ein frisch hergestelltes Produkt wurde gefunden:  $M_\alpha$  64.18;  $M_D$  64.29;  $M_\beta$  65.27. Aus den von Voss und Blanke früher gefundenen Brechungs-exponenten ergeben sich:  $M_\alpha$  64.12;  $M_D$  64.71;  $M_\beta$  65.75. Unter Verwendung der von Strecker und Spitaler<sup>5)</sup> ermittelten Werte für die Refraktion der Atomgruppe —O—SO—O— ergeben sich als berechnete Werte der Molrefraktion:  $M_\alpha$  64.07;  $M_D$  64.34;  $M_\beta$  64.96<sup>6)</sup>.

Für eine etwaige Verwechslung mit Cyclohexen besteht gar keine Möglichkeit; die Unterschiede zwischen Cyclohexylsulfid und Cyclohexen hinsichtlich Geruch, Siedepunkt, Dichte, Viscosität und Lichtbrechung sind teilweise recht beträchtlich. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Befunde von Carré und Libermann fehlt uns völlig, besonders im Hinblick auf die geringen experimentellen Angaben der Autoren.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von Cyclohexylsulfid.

a) 120 g nach Meyer und Schlegel<sup>7)</sup> frisch über Chinolin und Leinöl destilliertes Thionylchlorid wurden in der früher<sup>8)</sup> beschriebenen Weise in 200 g Cyclohexanol eingetrofft. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 264 g hellgelbes, viscoses Öl zurück. Durch Destillation im Vakuum erhalten: 82.5 g (41.3% d. Th.), die bei 15 mm zwischen 173° und 175° übergangen. Für Analyse und nachfolgende Untersuchungen nochmals im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>14.5</sub> 173—173.5°.

32.35 mg Sbst.: 69.78 mg  $CO_2$ , 25.8 mg  $H_2O$ . — 0.1176 g Sbst.: 0.1100 g  $BaSO_4$ . — 0.7926 g Sbst. in 17.0761 g Benzol:  $\Delta = 0.995^\circ$ .

$C_{12}H_{22}O_3S$ . Ber. C 58.48, H 9.01, S 13.02, Molgew. 246.25.  
Gef. „ 58.83, „ 8.93, „ 12.85, „ 238.

<sup>4)</sup> Mit Ausnahme der Angabe über die Ausbeute, denn bei der Nachprüfung der Aufzeichnungen hat sich ergeben, daß anstelle von 54% richtig 45% gesetzt werden muß.

<sup>5)</sup> B. 59, 1754 [1926].

<sup>6)</sup> Dabei sei bemerkt, daß Strecker und Spitaler den Refraktionswert für  $SO_3$  aus der refraktometrischen Untersuchung des Dimethyl-, Diäthyl- und *n*-Propylsulfids abgeleitet haben. Durch die abfallenden Werte des Dimethylsulfids wird aber der Mittelwert herabgedrückt. Verwendet man nur Werte, die nach Ausschluß von Dimethylsulfid errechnet werden, so ergibt sich noch eine bessere Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten.

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. 34, 569 [1913].

<sup>8)</sup> A. 485 273 [1931].

Viscosität in Centipoise, gemessen im Höppler-Viscosimeter (Modell BH):  
 $\eta^{20} = 20.99$  (Cyclohexen:  $\eta^{20} = 0.94$ ).

$$d_4^{20} = 1.0897, d_4^{17.6} = 1.0980, n_{\text{H}\alpha}^{17.6} = 1.48402, n_{\text{D}}^{17.3} = 1.48497, n_{\text{H}\beta}^{17.5} = 1.49362.$$

Für eine Probe Cyclohexen (Sdp.<sub>760</sub> 85.5—86.5°) wurde gefunden:  $d_4^{17.6} = 0.8231$ ,  
 $n_{\text{H}\alpha}^{17.3} = 1.44512$ ,  $n_{\text{D}}^{17.3} = 1.44655$ ,  $n_{\text{H}\beta}^{17.5} = 1.45480$ .

Zur Verseifung wurden 10 g des Cyclohexylsulfits in 100 ccm 5-proz. wäßrig-methylalkohol. Kalilauge (50% CH<sub>3</sub>.OH) 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die Mischung mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther vorsichtig unter Verwendung eines Aufsatzes abdestilliert. Erhalten: 7.2 g Cyclohexanol (81.5%), Sdp.<sub>760</sub> 157.5°—158°,  $n_{\text{D}}^{17.4} = 1.46851$ .

b) 12 g reines Thionylchlorid wurden in 20 g Cyclohexanol eingetropfelt und das Reaktionsprodukt direkt fraktioniert. Erhalten 8.5 g (42.4%) Sdp.<sub>14</sub> 172.5°.

Untersuchung von Cyclohexylsulfid der früheren Darstellung<sup>9)</sup>.

Das im Jahre 1928 hergestellte Cyclohexylsulfid war in einer Flasche mit Schliff aufbewahrt worden. Das Produkt war etwas gelb gefärbt und roch schwach nach Schwefeldioxyd. Bei der Destillation ging nach einem Vorlauf von wenigen Tropfen die gesamte Menge bei 14 mm zwischen 171° und 172° über. Rückstand gering.

30.00 mg Sbst.: 64.67 mg CO<sub>2</sub>, 24.5 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1287 g Sbst.: 0.1204 g BaSO<sub>4</sub>.  
 Gef. C 58.79, H 9.13, S 12.87.

$$d_4^{17.6} = 1.0984, n_{\text{H}\alpha}^{17.2} = 1.48436, n_{\text{D}}^{17.2} = 1.48390, n_{\text{H}\beta}^{17.2} = 1.49179.$$

### 379. Franz Feist: Substitutions-Synthese der Mellitsäure und über Ersetzbarkeit von Chlor im Benzolkern.

(Eingegangen am 16. September 1935.)

Bisher ist Mellitsäure fast durchweg durch energische Oxydationsprozesse entweder aus Kohlesorten (Graphit, Holzkohle, Carboraffin) oder Benzol-Homologen<sup>1)</sup> oder aus Benzol-Kondensationsprodukten, wie den Indanonen von Freund und Fleischer<sup>2)</sup>, gewonnen worden. Außerdem liegt eine Totalanalyse mit Aufbau des Benzolkerns vor, indem Diels und Adler<sup>3)</sup> den Hexamethylester als Nebenprodukt bei Einwirkung von Acetylen-dicarbonsäure-methylester auf Pyridin erhielten. Hierbei kondensieren sich 3 Mol. Acetylen-dicarbonsäure-ester ganz analog der Bildung von Trimesinsäure aus 3 Mol. Propargylsäure am Sonnenlicht<sup>4)</sup> oder ihres Esters aus Natrium-formyl-essigester mit Schwefelsäure<sup>5)</sup>. Nie aber wurde Mellitsäure durch Substitution am Benzolring befindlicher Atome (oder Atomgruppen) durch Carboxylgruppen erzielt, insbesondere nicht durch Ersatz von kerngebundenem Halogen.

<sup>9)</sup> A. 485, 274 [1931].

<sup>1)</sup> Literatur-Zusammenstellung bei Treibs, Abhandl. Kenntn. Kohle 5, 577.

<sup>2)</sup> A. 414, 22 [1918].

<sup>3)</sup> A. 498, 24 [1932].

<sup>4)</sup> Baeyer, B. 19, 2185 [1886].

<sup>5)</sup> Wislicenus u. Bindemann, A. 316, 34 [1901].