

fähigen Moleküle durch die Lösungsmittel beeinflusst wird. Wenn nun die Aktivierungswärme nicht gleich bleibt, dann kann dies nur dadurch verursacht sein, daß sich nicht der Energie-Zustand der Einzel-Moleküle im einzelnen ändert, da ja sonst die Aktivierungs-Energie mit steigender Temperatur veränderlich sein müßte, sondern daß ein überhaupt neuer Reaktions-Partner in Erscheinung tritt, eben das Solvat.

Beschreibung der Versuche.

Die Messung der Lösungswärme wurde in einem Calorimeter ausgeführt, das für diesen Zweck eigens unter Verwendung von Dewarschen Gefäßen hergestellt wurde und die Messungen mit guter Genauigkeit auszuführen gestattete.

Das Brom wurde mittels zugeschmolzener Kügelchen in das Lösungsmittel eingeführt.

25. N. N. Woroshtzow und M. M. Schemjakin: Über Alkali-Schmelzen, I. Mitteil.: Über Alkali-Schmelzen des Kalium-sulfanilats.

[Aus d. Forschungs-Institut für Farbstoffe (Niopik), Moskau.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1935.)

Der zur Phenol-Bildung führende normale Verlauf der Reaktion zwischen sulfonsauren Alkalisalzen und Ätzalkalien bei hoher Temperatur kann je nach der relativen Lage der Schwefelsäure-Reste zu anderen Substituenten Modifizierungen erleiden. So können Alkalischmelzen zu Oxy-Verbindungen führen, die mehr Hydroxylgruppen enthalten, als die Sulfonsäure SO_3H -Gruppen aufwies (vergl. z. B. den Übergang der Anthrachinon- β -sulfonsäure in Alizarin). In anderen Fällen wird die SO_3H -Gruppe durch Wasserstoff ersetzt, z. B. bei der von Fr. Willson und K. H. Meyer beobachteten Umwandlung der Phenol-*p*- bzw. -*o*-sulfonsäure in Phenol bei der Behandlung mit Alkalilauge im Autoklaven¹⁾. Bei den Sulfonsäuren der Amine ist bei günstiger Lage der Substituenten die Abspaltung (Hydrolyse) der Aminogruppe in der Alkali-Schmelze möglich, was besonders häufig in der Naphthalin-Reihe beobachtet worden ist²⁾.

In Verbindung mit anderen Arbeiten auf dem Gebiete der Alkali-Schmelzen untersuchten wir das Verhalten des Kalium-sulfanilats zu geschmolzenem Ätzkali. Diese Reaktion ist schon vor langer Zeit von Schmitt³⁾ untersucht worden. Ohne leider über seine Versuche Genaueres mitzuteilen, berichtet Schmitt über die Sulfanilsäure: „... beim Erhitzen mit den festen Hydraten der Alkalien... wird sie... in Anilin und die betreffenden schwefelsauren Salze zerlegt“. Diese Angabe wurde später in Hand- und Lehrbücher übernommen. Abweichend hiervon fanden wir bei unseren Arbeiten mit reinem Kalium-sulfanilat in keinem einzigen Schmelz-Versuch auch nur eine Spur Anilin.

¹⁾ B. 47, 3160 [1914].

²⁾ vergl. R. v. Muralt, Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die α -Naphthylamin-sulfonsäuren, Dissertat., Zürich 1919.

³⁾ A. 120, 135 [1861].

Beim Erhitzen von Kalium-sulfanilat mit einem großen Überschuß von Ätzkali auf 350—355° im Stickstoff-Strom konnten wir feststellen, daß die abgeleiteten Dämpfe nur Ammoniak als Hauptbestandteil enthielten, und zwar bis zu 76.7% d. Th., berechnet auf völlige Hydrolyse der Amino-Verbindung. Der normale Verlauf der Reaktion in der Richtung des Austausches der SO_3H - gegen die OH-Gruppe, den man an dem parallel damit entstehenden Sulfit verfolgen konnte, erfolgte dabei nur zu 1.5%. Bei höheren Temperaturen (oberhalb 400°) nimmt zwar die Sulfit-Menge in der Schmelze zu, es tritt aber gleichzeitig Verkohlung der Reaktionsmasse ein. In der Schmelze konnten wir weder Anilin, noch Phenol oder Amino-phenol auffinden, obgleich die Sulfanilsäure so gut wie restlos in Reaktion getreten war. Den organischen Hauptbestandteil der Schmelze bildet die *p*-Phenol-sulfonsäure, die wir als Bariumsalz isolierten und nach Obermiller⁴⁾ bestimmten; wir fanden 77.53%, was mit der Menge des abgespaltenen Ammoniaks übereinstimmt. Auch die Analyse des von uns isolierten Magnesiumsalzes bestätigte den Befund.

Es dürfte demnach als bewiesen gelten, daß das Kalium-sulfanilat sich dem Naphthionat analog verhält, das gleichfalls seine SO_3H -Gruppe behält und Ammoniak abgibt.

Die unserem Befunde widersprechende Angabe von Schmitt muß auf einem Fehler beruhen, der wahrscheinlich infolge Verunreinigung des Ausgangsmaterials (durch Anilin-Sulfat?) unterlaufen war.

Beschreibung der Versuche.

Das Verschmelzen von Kalium-sulfanilat mit Ätzkali wurde in einem unten verschlossenen Kupferrohr von 25 cm Länge und 2 cm innerer Weite, das mit einem Anker-Rührer mit Quecksilber-Verschluß versehen war, ausgeführt. Der die obere Rohröffnung abschließende Gummistopfen trug, außer dem Rührer, 2 Glasröhrchen zum Durchleiten von Stickstoff; er wurde durch einen Schlangenkühler vor Überhitzung geschützt. Erhitzt wurde mit Hilfe eines Gemisches von Kalium- und Natriumsalpeter. Die Versuchs-Temperatur wurde nur im Bade gemessen; durch Vorversuche wurde ein für allemal die Differenz der Innen- und Außentemperatur festgestellt; sie betrug in unserem Apparat 15—20°. Im ganzen Verlauf des Versuchs wurde durch das Reaktionsgefäß ein sehr schwacher Stickstoff-Strom geleitet, der vorher 10-proz. Alkalilauge und konz. Schwefelsäure zu passieren hatte. Nach Beendigung der Reaktion wurde er in etwas beschleunigtem Tempo noch mindestens $\frac{3}{4}$ Stdn. bis zur völligen Entfernung des abgespaltenen Ammoniaks durchgeleitet. Letzteres wurde in titrierter Salzsäure aufgefangen.

Das verwendete Kalium-sulfanilat wurde durch Neutralisieren chemisch-reiner Sulfanilsäure mit einer Lösung von ebenfalls reinem Ätzkali dargestellt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und das Salz bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für jeden Einzelversuch kamen höchstens 6—8 g des so dargestellten Salzes und mindestens die 10-fach molare Menge an Ätzkali zur Verwendung; bei geringeren Mengen Alkali waren die Schmelzen zu dick und zu schwer umzurühren, was ein Anbrennen zur Folge hatte. Die Luft in dem das feinzerriebene Gemisch der beiden Substanzen enthaltenden Reaktionsgefäß wurde

⁴⁾ B. 40, 3623 [1907], 42, 4361 [1909].

durch Stickstoff verdrängt und das Ende des Ableitungsrohrs in die Salzsäure eingetaucht. Bei etwa 200°, nach Verflüssigung der Reaktionsmasse, wurde der Rührer mit etwa 200 Umdrehungen in der Min. in Tätigkeit gesetzt, die Innentemperatur im Laufe einer Stde. auf 350—355° gebracht⁵⁾ und auf dieser Höhe 45 Min. gehalten. Nach beendigter Reaktion wurde die Temperatur noch 45 Min. bei 290—295° (im Rohr) gehalten. Dann war das Ammoniak aus dem Reaktionsrohr restlos in die Säure-Lösung verdrängt, die mit Alkali zurücktitriert werden konnte. Die erkaltete, schwach rosafarbene Schmelze wurde in heißem Wasser gelöst und in einen Meßkolben übergeführt.

Sulfit-Bestimmung: Eine abgemessene Menge der Lösung wurde in ein mit Tropftrichter und Ableitungsrohr versehenes Kölbchen gebracht; das Rohr war mit einem Kühler verbunden, dessen Ende in 5-proz. Alkali eintauchte. Durch den Tropftrichter wurde überschüssige 50-proz. Schwefelsäure hinzugegossen, dann die Lösung bis auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert. Durch Titrieren mit Jod wurde die Menge des durch das Alkali absorbierten Schwefeldioxyds bestimmt.

Zu einem Versuch wurden 6 g Kalium-sulfanilat genommen. Das entwickelte Ammoniak neutralisierte 43.61 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure; dies entspricht 0.371 g NH_3 , Ausbeute an $\text{NH}_3 = 76.7\%$. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst (0.5 l). Durch das aus 50 ccm abdestillierte Schwefeldioxyd wurden 4.26 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jod verbraucht, was 0.0673 g K_2SO_3 in der Gesamt-schmelze entspricht. Ausbeute an $\text{K}_2\text{SO}_3 = 1.5\%$ (nach 30 Min. langer Reaktion bei 415—420° steigt diese Ausbeute auf 6%, jedoch findet dabei eine weitgehende Zerstörung der organischen Substanz statt).

Untersuchung der organischen Reaktionsprodukte: Für jeden Versuch wurden 6—8 g Kalium-sulfanilat und 10 Mol. Ätzkali wie oben verwendet.

1) Nach Beendigung des Versuchs wurde ein Teil der zur Aufnahme des abgespaltenen Ammoniaks dienenden Lösung nach zusätzlichem Ansäuern durch konz. Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ -n. Natriumnitrit titriert. Vom Nitrit wurde dabei nichts verbraucht, was auf Abwesenheit von Anilin im Destillat hindeutet.

2) Die in heißem Wasser gelöste Reaktions-Schmelze wurde mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde ebenso mit Salzsäure und Nitrit behandelt: auch hier war kein Anilin oder ein anderes Amin nachzuweisen. Beim Titrieren der angesäuerten Schmelze stieg der Nitrit-Verbrauch nie über 1—1.5%, berechnet auf die Amino-Gruppe der Sulfanilsäure, wovon noch ein Teil von den in der Schmelze enthaltenen Verharzungsprodukten verbraucht worden sein dürfte.

3) Alkalische, essig- und mineral-saure Lösungen der Schmelze, sowie wäßrige Destillate aus ihnen wurden mit organischen Lösungsmitteln (Benzol, Petroläther, Ligroin, Toluol, Chlor-benzol u. a.) extrahiert; in keinem Fall gelang es hierdurch irgend eine individuelle organische Verbindung zu isolieren; beim Abdampfen hinterblieb gewöhnlich nur eine unbedeutende Menge eines Harzes, das keiner weiteren Reinigung zugänglich war. Diese Versuche weisen auf das Nichtvorhandensein irgendwie wesentlicher Mengen von Produkten wie Phenol, Resorcin, *p*-Amino-phenol hin.

Nachweis der *p*-Phenol-sulfonsäure: 6 g Kaliumsulfanilat wurden unter den oben bezeichneten Bedingungen mit 16 g Ätzkali verschmolzen.

⁵⁾ Niedrigere Temperatur führte zu geringeren Ausbeuten, höhere zum Aubrennen der Reaktionsmasse.

Die Schmelze wurde in heißem Wasser gelöst und die *p*-Phenol-sulfonsäure aus dem Kalium- in das Bariumsalz übergeführt. Hierzu wurde die Lösung der Reihe nach mit Schwefelsäure, einem geringen Überschuß an Bariumchlorid, wieder mit Schwefelsäure (zur Fällung des überschüssigen Barium-Jons), schließlich mit Bariumcarbonat behandelt. Die Lösung mitsamt dem Niederschlag wurde ungefähr 30 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt, über Nacht stehen gelassen, dann filtriert und der Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen⁶⁾. Die Bariumsalz-Lösung gab mit Eisenchlorid die für *p*-Phenol-sulfonsäure charakteristische violette Färbung⁷⁾.

Eine noch charakteristischere Reaktion auf die *p*-Phenol-sulfonsäure wurde gleichfalls von Obermiller⁸⁾ empfohlen: Läßt man auf eine 60–65° warme, stark salzsaure Lösung von *p*-phenol-sulfonsaurem Barium 1-proz. Bromid-Bromat-Lösung einwirken, so bildet sich ein Niederschlag aus Bariumsulfat und Tribrom-phenol. Tatsächlich entstanden in unserem Falle gleichzeitig ein weißer pulveriger Niederschlag von Bariumsulfat, das wie üblich identifiziert wurde, und ein gelber flockiger Niederschlag von Tribrom-phenol (Schmp. 91–92°; Mischprobe).

Quantitative Bestimmung: Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung der *p*-Phenol-sulfonsäure in Form ihres Bariumsalzes stammt von Obermiller⁹⁾ und gründet sich auf dieselbe Reaktion wie der qualitative Nachweis, d. h. auf die Bildung von Tribrom-phenol und Bariumsulfat. Die Schmelze mit 6 g Salz wurde in Wasser gelöst und das Kaliumsalz der *p*-Phenol-sulfonsäure wie zuvor in das Bariumsalz übergeführt. Die Gesamtlösung, einschließlich Waschwasser, wurde in einem Meßkolben auf 1 l gebracht. 50 ccm dieser Lösung wurden nach Obermiller analysiert. Das Gewicht des BaSO₄ betrug 0.2573 g, die 3.84 g *p*-Phenol-sulfonsäure in der gesamten Schmelze entsprechen. Die Ausbeute an *p*-Phenol-sulfonsäure war mithin 77.53% und entsprach mit genügender Annäherung der nach der Menge des abgespaltenen Ammoniaks bestimmten Ausbeute.

Identifizierung der *p*-Phenol-sulfonsäure: Die große Löslichkeit der freien *p*-Phenol-sulfonsäure und ihrer Salze in Wasser macht die Identifizierung der Säure sehr schwierig, zumal in der Lösung der Schmelze noch sehr beträchtliche Mengen anorganischer Beimengungen enthalten sind. Von der Darstellung der Säure in freiem Zustande oder in Form ihrer Salze in einigermaßen größerer Menge kann demnach keine Rede sein. Am besten gelingt die Isolierung und Reinigung der Säure über das Bariumsalz mit nachfolgender Überführung des letzteren in das Magnesiumsalz unter Anwendung einer längeren Reihe fraktionierter Krystallisationen. Dabei muß man erst das Kaliumsulfat in das Chlorid überführen, was die Trennung sowohl des Barium- als auch des Magnesiumsalzes der *p*-Phenol-sulfonsäure erleichtert.

Zur Isolierung der *p*-Phenol-sulfonsäure in Form ihres Magnesiumsalzes wurden die Lösungen mehrerer Einzel-schmelzen vereinigt¹⁰⁾. Hierzu wurden 5 Versuche mit je 8 g Kalium-sulfanilat durchgeführt. Wie zuvor wurde

⁶⁾ Das bei diesem Verfahren in bedeutender Menge entstehende Bariumsulfat scheint die Verharzungsprodukte zu adsorbieren. ⁷⁾ Obermiller, loc. cit.

⁸⁾ B. 42, 4363 [1909].

⁹⁾ loc. cit.

¹⁰⁾ Die Lösung der Schmelze in Wasser muß möglichst rasch mit Schwefelsäure angesäuert werden. Die angesäuerte Lösung der Schmelze verändert sich bei längerem Stehen nicht, während die alkalische dunkel wird und ziemlich stark verharzt.

die *p*-Phenol-sulfonsäure zunächst in ihr leicht lösliches Bariumsalz übergeführt. Seine etwas gelbliche Lösung wurde fraktioniert eingedampft. Die ersten 2—3 Fraktionen enthielten fast reines Kaliumchlorid, es folgten 2—3 Fraktionen, die ein Gemisch von KCl mit dem Bariumsalz lieferten, bis schließlich die letzten 1—2 Fraktionen fast reines Bariumsalz (lange, weiße Nadeln) mit nur wenig Kaliumchlorid gaben. Die intensiv gelbe Mutterlauge von den letzten Fraktionen lieferte kaum zu reinigendes Salz. Zur Überführung in das Magnesiumsalz wurden nur die letzten 1—2 Fraktionen des Bariumsalzes in wenig kaltem Wasser gelöst und das Barium mit etwas überschüssiger 10-proz. Magnesiumsulfat-Lösung gefällt. Lösung und Niederschlag wurden 10—15 Min. zusammen auf dem Wasserbade erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann filtriert. Das Filtrat wurde fraktioniert eingedampft. Die erste Fraktion war fast reines Magnesiumsalz (weiße Plättchen), alle folgenden Fraktionen enthielten mehr und mehr Kaliumchlorid. Die ersten beiden Fraktionen wurden bis zur Entfernung des Kaliumchlorids aus Wasser umgelöst. So gelang es, aus 200 g Kalium-sulfanilat höchstens 1.9—2.0 g reines Magnesiumsalz der *p*-Phenol-sulfonsäure zu isolieren.

0.5113 g Sbst.: 0.1524 g $Mg_2P_4O_7$. — Ber. Mg 6.57. Gef. Mg 6.51.

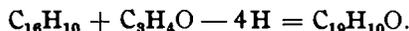
26. Roland Scholl und H. Kurt Meyer: Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Pyren und zur Geschichte des Benzanthrone.

[Aus d. Institut f. Organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 12. September 1935.)

1) Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Pyren.

Bekanntlich bildet Anthracen mit Glycerin und Schwefelsäure Benzanthron¹⁾. Die Ausbeute an diesem Produkte ist freilich hierbei sehr gering. Wohl aus diesem Grunde begegnet man unseres Wissens in den folgenden 30 Jahren keinen weiteren Versuchen, Glycerin mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren. Wir haben solche Versuche mit Pyren angestellt und waren überrascht, feststellen zu können, daß dieser Kohlenwasserstoff mit Glycerin und Schwefelsäure leicht nach folgender (mit Acrolein formulierten) Gleichung in Reaktion tritt:



Die Reaktion verläuft somit unter Abgabe von 4 H wie die Bildung von Benzanthron aus Anthracen. Während aber über die Konstitution des Benzanthrone kein Zweifel bestehen kann, kommen für die Verbindung aus Pyren, das an den Stellen 3 und 8 am verwundbarsten ist, zwei Formulierungen, I und II, in Frage. Die Entscheidung zwischen diesen hängt u. a. davon ab, ob Pyren als solches oder in oxydiertem Zustande reagiert, und ob man für den inneren Verlauf der Benzanthron-Synthese der alten, von Bally und Scholl²⁾ vertretenen Auffassung, wonach das Acrolein mit seiner Aldehyd-

¹⁾ Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 176019 (C. 1906 II, 1788); Amer. Pat. 787859 (R. Scholl u. O. Bally); Bally, Scholl, B. 44, 1660 [1911].

²⁾ B. 44, 1656 [1911].