

Versuche zur Darstellung von *sek.* Dibutylanilin.

Nach dem Verfahren von Hickinbottom und Lambert wurde Anilin mehrmals mit *sek.* Butylbromid erhitzt und destilliert. Die Analyse ergab aber nur den Eintritt einer Alkylgruppe in die Aminogruppe. Auch bei einer Wiederholung des Verfahrens ergab sich nur ein Monobutylanilin.

3.932, 2.962 mg Sbst.: 11.680, 11.691 mg CO₂, 3.53, 3.554 mg H₂O. — 5.357, 3.768 mg Sbst.: 0.466, 0.328 ccm N (21°, 705 mm).

C₁₀H₁₅N (Monoalkyliert). Ber. C 80.53, H 10.14, N 9.39.

C₁₄H₂₁N (Dialkyliert). Ber. „ 81.88, „ 11.30, „ 6.83.

Gef. „ 81.01, „ 10.06, „ 9.36.

Nach Nacherhitzung. Gef. „ 80.48, „ 10.04, „ 9.40.

Versuche zur Darstellung von *tert.* Diamyl- und *tert.* Dibutylanilin.

Auch hier wurde nach dem Verfahren von Hickinbottom und Lambert gearbeitet und die Temperatur sowie Erhitzungsdauer variiert. In allen Fällen bekamen wir aber nur ein mehr oder minder verunreinigtes Anilin zurück, dessen Pikrat stimmende Analysenwerte lieferte.

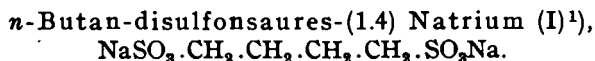
200. Burckhardt Helferich und Horst Grünert: Notiz über die *n*-Butan-disulfonsäure-(1.4).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

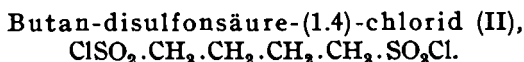
(Eingegangen am 21. Juli 1941.)

Von der *n*-Butan-disulfonsäure-(1.4) ist vor einigen Jahren die Darstellung ihres Dinatriumsalzes kurz beschrieben worden¹⁾. Aus Gründen, die an anderer Stelle erörtert werden sollen, interessierten wir uns für die freie Säure, ihr Dichlorid und ihr Diamid, deren Gewinnung im folgenden beschrieben wird. Der Reaktionsgang geht aus der Beschreibung ohne weiteres hervor.

Die leicht zugänglichen Verbindungen zeichnen sich durch große Krystallisationsfreudigkeit aus.



107 g 1.4-Dibrom-*n*-butan²⁾ werden mit 142 g wasserfreiem Na₂SO₃ (2.2 Mol.) und 250 ccm Wasser 7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 136 g des krystallwasserhaltigen Disulfo-Salzes ab, die, bei 120° getrocknet, 115 g wasserfreies rohes Salz ergeben, das noch etwa 3% NaBr enthält. Das Salz kann durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser leicht ganz rein erhalten werden, ist aber für die Verarbeitung auf Disulfonsäure und Disulfochlorid rein genug.



20 g rohes wasserfreies *n*-butan-disulfonsäures Natrium (I) werden mit 40 g (= etwa 2.6 Mol.) PCl₅ im Mörser gepulvert und im trocknen Kolben 20 Min. im Metallbad erhitzt. Die Reaktion tritt bald ein und geht unter

¹⁾ G. C. H. Stone, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 488 [1936].

²⁾ Goldsworthy, Journ. chem. Soc. London 1931, 484.

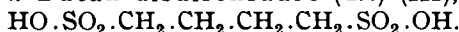
Salzsäureentwicklung ziemlich rasch zu Ende. Die entstandene Schmelze wird vor dem Erstarren auf Eis gegossen, mit diesem bis zur Zerkleinerung aller Klumpen im Mörser durchgearbeitet und dann das ausgeschiedene kristalline Di-sulfochlorid abgesaugt. Ausb. 17.5 g, d. i. 93% d. Theorie. Schmp. 82.5°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und warmem Alkohol, mäßig löslich in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser, von dem es deswegen auch nur sehr langsam zersetzt wird. In Pyridin löslich unter Gelbfärbung.

5.476 mg Stbst.: 3.825 mg CO₂, 1.520 mg H₂O. — 13.770 mg Stbst.: 25.560 mg BaSO₄. — 10.560 mg Stbst.: 11.860 mg AgCl.

C₄H₈O₄S₂Cl₂ (255.09). Ber. C 18.82, H 3.16, S 25.14, Cl 27.80.

Gef. „ 19.05, „ 3.11, „ 25.49, „ 27.78.

n-Butan-disulfonsäure-(1.4) (III),



20 g reines, trocknes *n*-Butan-disulfonsaures Natrium (I), gelöst in 40 ccm heißem Wasser, werden mit 100 ccm konz. Salzsäure (d 1.19) versetzt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt, das Filtrat auf etwa 20 ccm eingeengt, durch Zusatz von 100 ccm eiskaltem Aceton das Kochsalz praktisch vollständig ausgefällt und das Filtrat möglichst vollständig eingedampft. Im Rückstand kristallisieren 16.3 g einer wasserhaltigen 85-proz. Disulfonsäure aus (etwa 83% d. Th.). Durch mehrtägiges Trocknen der kristallwasserhaltigen Substanz bei 100° und 0.1 mm über P₂O₅ wird die Säure wasserfrei erhalten. Sie schmilzt dann im zugeschmolzenen Röhrchen bei 144° (korr.).

0.2948 g Stbst.: 26.77 ccm *n*/₁₀-NaOH (Methylorange).

C₄H₁₀O₆S₂ (218.20). Ber. Äquiv.-Gew. 109.1. Gef. Äquiv.-Gew. 110.

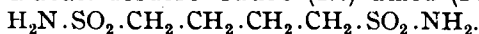
Die Säure liefert mit Hexamethylen-diamin ein schön kristallisiertes Salz, das durch Fällern der aus äquivalenten Mengen von Säure und Base hergestellten etwa 20-proz. wäßrigen Lösung mit absol. Alkohol leicht rein gewonnen werden kann. Das Salz zeigt normale Zusammensetzung. Es schmilzt bei 303—304°, wobei es sich langsam unter Verfärbung zersetzt.

4.588 mg Stbst.: 6.070 mg CO₂, 3.240 mg H₂O. — 2.921 mg Stbst.: 0.216 ccm N₂ (26°, 743 mm). — 16.649 mg Stbst.: 23.510 mg BaSO₄.

C₁₀H₂₆O₆N₂S₂ (334.32). Ber. C 35.89, H 7.84, N 8.38, S 19.18.

Gef. „ 36.08, „ 7.90, „ 8.24, „ 19.39.

n-Butan-disulfonsäure-(1.4)-amid (IV),



5.1 g *n*-Butan-disulfonsäure-(1.4)-chlorid (II) werden in 10 ccm Aceton gelöst, mit 50 ccm 2-*n*. Ammoniak (= 5 Mol.) versetzt und geschüttelt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Durch Eindampfen unter vermindertem Druck werden Aceton und überschüssiges Ammoniak verjagt. Dabei fällt das Amid aus. Ausb. (beim Eindampfen auf etwa 20 ccm) 2.4 g (55% d. Th.). Die Substanz läßt sich aus etwa 4 Tln. Wasser umkristallisieren. Sie schmilzt bei 183°. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, etwas löslich in Eisessig, in den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

3.180 mg Stbst.: 0.354 ccm N₂ (21°, 757 mm).

C₄H₁₂O₄N₂S₂ (216.22). Ber. N 12.95. Gef. N 12.87.