

Die latente Lösungswärme des Siliciums im Aluminium ergibt sich nach Gleichung (4) zu:

$$(\text{Si in Al}) = \frac{2,3 \cdot RT^2 \cdot d \log c_{\text{Si}}}{dT} = 1,896 \cdot 4,573 = 8,67 \text{ Kcal}$$

Aus dem chemischen Verhalten der Lösung und aus Gitterbetrachtungen vermuten wir, dass das Silicium im Aluminium atomar gelöst wird und als ideale verdünnte Lösung betrachtet werden kann. Aus diesen Eigenschaften der Lösung könnte vielleicht eine Deutung des Lösevorganges auf kinetischer Grundlage abgeleitet werden.

### Zusammenfassung.

Es wurde eine Neubestimmung der Löslichkeit des Siliciums in Aluminium ausgeführt und die latente Lösungswärme pro Gramm-atom Silicium zu 8,67 Kcal ermittelt.

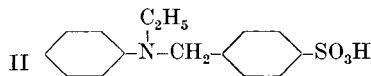
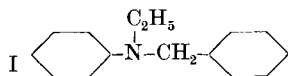
Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule.

## 125. Über die Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins

von L. Blangey, H. E. Fierz-David und G. Stamm.

(31. VII. 42.)

Durch Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins (I) mit Oleum unter milden Bedingungen erhält man eine Monosulfosäure, die schon seit langer Zeit ein wichtiges Zwischenprodukt der Teerfarbenindustrie bildet. Von *Gnehm* und *Schönholzer*<sup>1)</sup> wurde nachgewiesen, dass die Sulfogruppe nicht im Anilin-, sondern im Benzylrest steht. Ohne weiteren Beweis wurde dann als selbstverständlich angenommen, dass sie die p-Stellung zur CH<sub>2</sub>-Gruppe einnehme; dementsprechend figuriert sie in *Beilstein's* Handbuch als Äthyl-[4-sulfobenzyl]-anilin<sup>2)</sup>, und Formel II fand allgemein Aufnahme in zahlreichen Publikationen der Farbenchemie<sup>3)</sup>. Nun ist aber bekannt, dass bei der Ni-



trierung des Äthyl-benzyl-anilins in konz. schwefelsaurer Lösung die Nitrogruppe zur Hauptsache in die m- und nur in untergeordnetem

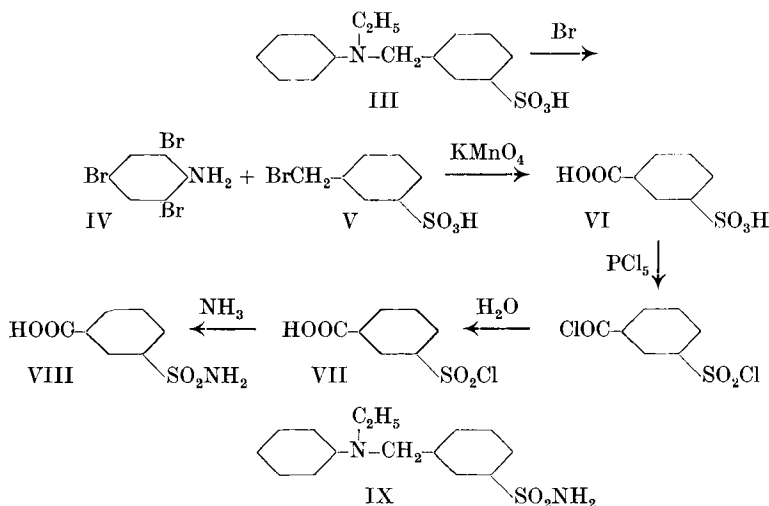
<sup>1)</sup> J. pr. [2] **76**, 489 (1907).

<sup>2)</sup> IV. Aufl., Bd. **14**, 731.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *Schultz*, Chemie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., Braunschweig 1926, Bd. **1**, S. 333; *Davidson*, Intermediates for Dyestuffs, London 1926, S. 50; Colour Index, S. 170/1, 178; *Ullmann*, Enzyklopädie d. techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. **1**, S. 472; *Fierz-David*, Künstliche Organische Farbstoffe, Berlin 1926, S. 231, 256 ff.

Masse in die p-Stellung zur Methylengruppe eintritt<sup>1)</sup>. Die Richtigkeit der für die Sulfosäure angenommenen Formel ist demnach zum mindesten zweifelhaft; eine genauere Nachprüfung schien uns daher von Interesse. Dabei ergab sich folgendes:

Sulfiert man Äthyl-benzyl-anilin in üblicher Weise mit Oleum bei einer 60° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur<sup>2)</sup>, so scheidet sich beim Ausgießen des Sulfierungsgemisches in Wasser eine gut krystallisierende, in kaltem Wasser schwer lösliche, einheitliche Monosulfosäure aus, deren Menge etwa 72% des angewandten Äthyl-benzyl-anilins entspricht. Durch naszierendes Brom lässt sich diese Sulfosäure leicht spalten, wobei neben 2,4,6-Tribromanilin (IV) eine Benzylbromid-sulfosäure (V) entsteht, die durch Oxydation mit Permanganat die entsprechende Sulfobenzoesäure liefert. Diese konnte durch Überführung in ihr Sulfochlorid (VII) vom Smp. 134°<sup>3)</sup> und in ihr Sulfamid (VIII) vom Smp. 233°<sup>3)</sup> als m-Sulfobenzoesäure (VI) identifiziert werden. Demnach ist also das bei der Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins entstehende Hauptprodukt die m-Sulfosäure (III). Sie wurde durch Überführung in ihr bei 98–99° schmelzendes Sulfamid (IX) genauer charakterisiert.



Aus der nach Abtrennung der auskrystallisierten Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfosäure verbleibenden Mutterlauge lässt sich durch Konzentration — nach Entfernung der Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure durch Calciumcarbonat — noch eine geringe Menge der gleichen Sulfosäure (entsprechend ca. 5% des angewandten Äthyl-benzyl-anilins) in etwas weniger reiner Form gewinnen. Aus der dann

<sup>1)</sup> *Schultz, Bosch, B. 35, 1293 (1902); Schultz, Rohde, Bosch, A. 334, 242 (1904).*

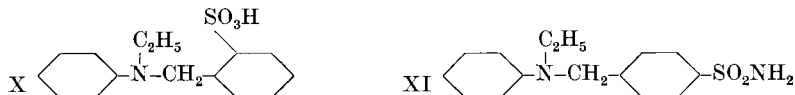
<sup>2)</sup> *Vgl. z. B. Fierz-Blangey, Farbenchemie, 4. Aufl., Wien 1938, S. 92.*

<sup>3)</sup> *Smiles und Stewart, Soc. 119, 1796 (1921).*

verbleibenden Mutterlauge erhält man nach Neutralisation mit Soda durch Zusatz von 5% Kochsalz (auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen) eine reichliche, einheitliche Krystallisation eines Natriumsalzes, das schöne, farblose Blättchen von meist länglich sechseckiger Form bildet. Die ihm zu Grunde liegende Sulfosäure unterscheidet sich von der m-Säure durch ihre leichte Löslichkeit schon in kaltem Wasser, so dass sie aus der Lösung ihrer Salze durch Ansäuern nicht abgeschieden werden kann. Ihr Sulfamid (XI, s. u.) schmilzt bei 125,5—126,5°. Sie lässt sich wie die m-Säure durch naszierendes Brom leicht spalten; durch Oxydation der dabei entstehenden Benzylbromid-sulfosäure erhält man p-Sulfobenzoesäure (XIV)<sup>1)</sup>, die in Form ihres Sulfochlorids (XV, Smp. 220—222° u. Z.)<sup>2)</sup> und ihres Sulfamids (XVI, Smp. 270—273° u. Z.) identifiziert werden konnte. Die Sulfogruppe steht also in p-Stellung zur Methylengruppe, und die Formel II, die bisher dem Hauptprodukt zugeschrieben wurde, kommt tatsächlich diesem Nebenprodukt zu.

Setzt man zum Filtrat nochmals 5% Kochsalz zu, so erhält man eine weitere Krystallisation, die jedoch nicht mehr einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch der Natriumsalze der m- und der p-Sulfosäure besteht. (Über deren Trennung vgl. den experimentellen Teil.)

Säuert man das nunmehr verbleibende Filtrat mit Salzsäure stark an, so entsteht in sehr geringer Menge (ca. 0,7%) ein krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Wasser viel schwerer löst als die m-Sulfosäure. Während letztere in Prismen krystallisiert, die fast immer zu büschelförmigen oder kugeligen Aggregaten vereinigt sind, bildet das neue Produkt gut ausgebildete, isolierte Krystalle, die meist die Form von Doppelpyramiden oder von Prismen mit aufgesetzter Pyramide zeigen. Die Analyse stimmt auf eine Äthyl-benzyl-anilin-monosulfosäure; die grosse Kupplungsfähigkeit mit Diazverbindungen macht es höchst wahrscheinlich, dass die Sulfogruppe auch hier im Benzylrest steht, dass also die noch unbekannte Äthyl-benzyl-anilin-o-sulfosäure (X) vorliegt. In der Tat erwies sich das Produkt als völlig identisch mit einem aus Benzylbromid-o-sulfosäure (XIX) und Monoäthylanilin synthetisierten Vergleichspräparat.



Bei einzelnen Versuchen, bei denen die Aufarbeitung der Nebenprodukte durch Umkrystallisation ihrer Alkalisalze aus Methyl- oder Äthylalkohol erfolgte, konnten wir neben den Monosulfosäuren in ganz geringer Menge (1—2%) eine Disulfosäure isolieren, deren Alkalisalze in Alkohol sehr schwer löslich sind. Ihre Konstitution haben wir

<sup>1)</sup> Formeln XIV—XIX folgen im experimentellen Teil.

<sup>2)</sup> *Smiles und Harrison*, Soc. **121**, 2024 (1922). Vgl. Fussnote 1, S. 1175.

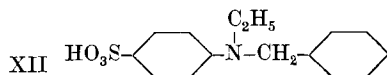
nicht bestimmt; ihr geringes Kupplungsvermögen gegenüber Diazoverbindungen deutet aber darauf hin, dass eine Sulfogruppe im Anilinrest steht. Sie dürfte sehr wahrscheinlich mit der Disulfosäure des D.R.P. 69 777 identisch sein.

In den letzten Mutterlaugen finden sich in ebenfalls sehr geringfügiger Menge (insgesamt höchstens 2 %) noch weitere Nebenprodukte, die nicht identifiziert wurden. Sie dürften ihre Entstehung der anscheinend nicht zu vermeidenden Bildung geringer Mengen von Benzaldehyd verdanken, dessen Geruch bei der Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins immer deutlich wahrnehmbar ist. Dieser führt offenbar zur Bildung von Triphenylmethanderivaten, denen die unter dem Einfluss von Luft und Licht leicht auftretende Grünfärbung der Mutterlaugenprodukte wohl zuzuschreiben ist. Andererseits muss bei der Abspaltung des Benzylrests in Form von Benzaldehyd eine entsprechende Menge von Äthylanilin entstehen, dessen Sulfosäuren vermutlich in den Mutterlaugen enthalten sind und bei der Kupplung mit diazotiertem p-Nitranilin die beobachteten leicht löslichen Nebenfarbstoffe bilden.

Die vollständige Trennung der drei isomeren Äthyl-benzyl-anilin-monosulfosäuren wird dadurch erschwert, dass die in reinem Wasser schwer löslichen Isomeren o- und m- in Lösungen der leichtlöslichen p-Säure viel leichter löslich sind und bei Anwesenheit von grösseren Mengen der letzteren nur schwer, oft erst durch Impfen zur Krystallisation gebracht werden können.

Wird bei der Sulfierung die Temperatur von 60° erheblich überschritten, so nimmt mit steigender Temperatur die Bildung von Nebenprodukten immer mehr zu, während die Ausbeute an Äthyl-benzyl-anilin-monosulfosäuren entsprechend zurückgeht. Dagegen sind Schwankungen der Sulfierungstemperatur zwischen 30 und 60° ohne wesentlichen Einfluss; unter diesen Bedingungen gehen ca. 77—79 % des Äthyl-benzyl-anilins in m-, ca. 15—16 % in p-, weniger als 1 % in o- und ca. 1 % in Disulfosäure über.

Es sei noch erwähnt, dass beim Eintragen von Äthyl-benzyl-anilin in einen grossen Überschuss von Chlorsulfonsäure ein Sulfochlorid entsteht, das wir als solches nicht zum Krystallisieren bringen konnten, das aber mit Ammoniak das bei 98—99° schmelzende Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfamid (IX) liefert. Die Sulfierung erfolgt also unter diesen Verhältnissen im wesentlichen ebenso wie mit Oleum. Ganz anders ist aber das Resultat, wenn man die berechnete Menge Chlorsulfonsäure zu in Nitrobenzol gelöstem Äthyl-benzyl-anilin zutropfen lässt. Die Sulfogruppe tritt dann in den Anilinkern ein, und zwar in p-Stellung zum Stickstoff (Formel XII). Das gleiche ist



der Fall, wenn Äthyl-benzyl-anilin nach dem sogenannten Backverfahren sulfiert wird. Letzteres Resultat steht im Widerspruch zu der allgemeinen Annahme, dass beim Backverfahren als Zwischenprodukte Sulfaminsäuren auftreten, deren Bildung bei tertiären Aminen ja ausgeschlossen ist. Wir haben uns aber überzeugt, dass sich auch andere tertiäre Amine wie Dimethyl- und Diäthylanilin nach dem Backverfahren glatt zu den entsprechenden p-Sulfosäuren sulfieren lassen<sup>1)</sup>. Der Reaktionsmechanismus muss also hierbei ein anderer sein als bisher angenommen wurde.

### Experimenteller Teil.

#### Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins mit Oleum.

106 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) reines Äthyl-benzyl-anilin werden zu 106 g Monohydrat unter Rühren und Kühlen mit Wasser derart zugetropft, dass die Temperatur nicht über 30–35° steigt, dann lässt man in gleicher Weise 106 g 66-proz. Oleum zulaufen und rührt etwa 3 Stunden bei 55–60°. Die Sulfierung ist beendet, wenn sich eine Probe in verdünnter Sodalösung klar löst und aus dieser Lösung auch an Äther kein unverändertes Äthyl-benzyl-anilin mehr abgibt. Man giesst nun in 700 cm<sup>3</sup> Wasser (wobei deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auftritt) und lässt unter Rühren erkalten. Nach Stehen über Nacht saugt man die reichliche Krystallisation farbloser, meist zu warzenförmigen, fest an der Gefässwand sitzenden Aggregaten zusammengewachsener Prismen an der Nutsche ab, wäscht mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion und trocknet im Dampftrockenschrank. Man erhält 108–112 g eines Produkts, wovon 1 g 32,8 cm<sup>3</sup> 0,1-n. p-Nitrodiazobenzollösung entspricht. Ausbeute demnach ca. 71–73 % der Theorie (Produkt A).

Das Filtrat wird bei 60–80° unter Rühren mit ca. 180 g gepulverter Kreide so weit neutralisiert, dass Kongopapier nur noch schwach gebläut wird. Der abgeschiedene Gips wird heiss abgesaugt und mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen. Das Filtrat dampft man auf 200 cm<sup>3</sup> ein, wobei sich noch etwas Gips abscheidet, von dem man abfiltriert. Beim Erkalten tritt meist nur eine minimale Abscheidung ein, die sich als Gips erweist; erst nach Impfen mit einem Kryställchen des Produkts A oder nach längerem Kratzen mit dem Glasstab an der Gefässwand beginnt eine reichlichere Krystallisation, die langsam fortschreitet. Nach mehrtägigem Stehen wird sie abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet: 8 g = ca. 5 % der Theorie (Produkt B).

<sup>1)</sup> Von *de Brereton Evans*, Chem. News **73**, 54 (1896) ist nach *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. **14**, S. 699, Dimethylsulfanilsäure durch 5-stündiges Erhitzen von 1 Mol Dimethylanilin mit 1 Mol Schwefelsäure auf 180° erhalten worden. Da uns die Originalliteratur leider nicht zur Verfügung steht, konnten wir diese Angabe nicht nachprüfen.

Das neue Filtrat wird in der Wärme mit weiteren 12 g Kreide gegen Kongo völlig neutralisiert, der abgeschiedene Gips heiss abgesaugt und gewaschen, das Filtrat mit ca. 10 g calc. Soda versetzt bis zur schwachen Rötung von Phenolphthaleinpapier und das ausfallende Calciumcarbonat abgesaugt und gewaschen. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen reiner Salzsäure gegen Lackmus genau neutralisiert, auf etwa 120 cm<sup>3</sup> eingedampft und heiss mit 6 g festem Kochsalz versetzt. Beim Erkalten tritt reichliche Krystallisation farbloser, gut ausgebildeter Blättchen ein (unter dem Mikroskop meist längliche Sechsecke). Nach Stehen über Nacht wird der Niederschlag abgesaugt und mit 5-proz. Kochsalzlösung gedeckt. Er wiegt lufttrocken 19,1 g und verbraucht auf 1 g 27,8 cm<sup>3</sup> 0,1-n. p-Nitrodiazobenzollösung, was einer Ausbeute von 10,6% entspricht (Produkt C).

Im Filtrat werden weitere 6 g Kochsalz unter Rühren gelöst. Es entsteht wieder ein dicker, krystallinischer Brei, der jedoch unter dem Mikroskop nicht einheitlich aussieht, sondern neben grossen Blättchen undeutliche kugelige Aggregate enthält. Er wird abgesaugt, mit 5-proz. Kochsalzlösung gewaschen und an der Luft getrocknet. Erhalten 11,5 g = ca. 6,4% der Theorie (Produkt D).

Das neue Filtrat wird mit 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure stark kongosauer gestellt. Beim Kratzen mit dem Glasstab an der Gefässwand setzt sofort Krystallisation ein. Nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet: 1,1 g = ca. 0,7% (Produkt E).

Die jetzt noch verbleibende Lösung enthält nach der Titration mit diazotiertem p-Nitranilin noch etwa 4–6% des angewandten Äthyl-benzyl-anilins und zwar nach den Eigenschaften des bei der Titration entstehenden Farbstoffs noch grossenteils in Form der Monosulfosäuren. Ausserdem muss in dieser Lösung die bei andern Versuchen (s. weiter unten) isolierte geringe Menge von Disulfosäure vorhanden sein, sowie noch weitere Nebenprodukte, die bei der Titration leicht lösliche, nicht aussalzbare Farbstoffe liefern, vermutlich Sulfosäuren des Äthyl-anilins.

#### Untersuchung der einzelnen Krystallisationen:

Produkt A wurde aus der zehnfachen Menge kochenden Wassers umkrystallisiert (erhalten 99, bzw. 105 g). Durch Eindampfen der Mutterlauge auf  $\frac{1}{10}$  ihres Volumens wurde eine zweite und durch nochmaliges Einengen eine dritte Krystallisation gewonnen. Die letzte Mutterlauge hinterliess beim völligen Verdunsten 1,1 g (= 1% des Rohprodukts) eines nur noch teilweise krystallisierenden Öles, das nicht weiter untersucht wurde. Alle drei Krystallisationen erwiesen sich als identisch. Sie bilden farblose, prismatische, meist zu büschel- oder warzenförmigen Aggregaten vereinigte Krystalle, die sich in der

zehnfachen Menge kochenden und in etwa der 200-fachen Menge kalten Wassers lösen. In Alkohol lösen sie sich selbst beim Kochen äusserst wenig. Zur Analyse wurde die nochmals aus Wasser umkrystallisierte Substanz im Vakuum bei 120° getrocknet.

21,54 mg Subst. gaben 48,72 mg CO<sub>2</sub> und 11,38 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS Ber. C 61,83 H 5,88%

Gef. „ 61,72 „ 5,91%

Die Säure liefert durch Spaltung mit naszierendem Brom und nachfolgende Oxydation m-Sulfobenzoessäure (s. weiter unten); sie enthält also die Sulfogruppe im Benzylrest in m-Stellung zur CH<sub>2</sub>-Gruppe. Mit diazotiertem p-Nitranilin kuppelt die Säure schon in mineralsaurer Lösung langsam mit blauroter Farbe, in Gegenwart von Natriumacetat sofort in Form bräunlich-oranger Flocken, die in der salzhaltigen Kupplungsflüssigkeit vollständig ausfallen; beim Erwärmen verwandeln sich diese, ohne sich erheblich zu lösen, in bronzeglänzende Blättchen. In reinem Wasser löst sich der Farbstoff in der Hitze zu etwa 1%, beim Erkalten fällt er fast vollständig wieder aus.

Die Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfosäure zeichnet sich vor ihren Isomeren aus durch die leichte und fast vollständige Aussalzbarkeit ihres Kaliumsalzes, das sich bei gewöhnlicher Temperatur schon in 5-proz. Kaliumchlorid-Lösung sehr wenig löst und in 10-proz. Kaliumchlorid-Lösung praktisch unlöslich ist. Gestützt auf diese Eigenschaft lösten wir zur Prüfung auf Einheitlichkeit 10 g des umkrystallisierten Produkts A in 50 cm<sup>3</sup> heissem Wasser unter Zusatz von ca. 2,5 g Kaliumcarbonat neutral auf, versetzten mit 2,5 g Kaliumchlorid und filtrierten heiss. Beim Erkalten entstand ein dicker Brei einheitlich aussehender, verfilzter Nadelchen. Diese wurden nach Stehen über Nacht abgesaugt, mit 5-proz. Kaliumchlorid-Lösung gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet, wobei kein Sintern eintritt. Erhalten 10,2 g. Das Filtrat wurde wieder aufgewärmt, mit weiteren 2,5 g Kaliumchlorid versetzt und heiss filtriert. Beim Erkalten entstand eine geringe Krystallisation verfilzter Nadelchen, die im Habitus der ersten Fraktion völlig gleichen. Nach dem Absaugen, Waschen mit 10-proz. Kaliumchlorid-Lösung und Trocknen wogen sie 0,3 g. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure trat keine Abscheidung ein, auch nicht nach Impfen mit einem Kryställchen der o-Säure und nach mehrtägigem Stehen. Demnach kann o-Sulfosäure, deren Kaliumsalz unter den angewandten Bedingungen nur teilweise ausgesalzen wird, nicht anwesend sein. Das wie vorstehend erhaltene Kaliumsalz der m-Sulfosäure löst sich in der etwa 15-fachen Menge kochenden Alkohols und krystallisiert beim Erkalten dieser Lösung in grossen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Blättchen, die unter dem Mikroskop als Rechtecke mit mehr oder weniger abgeschrägten

Ecken erscheinen und die beim Trocknen im Dampftrockenschrank nicht sintern.

24,06 mg Subst. gaben 0,891 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 722 mm)

38,57 mg Subst. gaben 10,08 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> NSK	Ber. N	4,26	K	11,87%
	Gef. „	4,14	„	11,73%

Das Natriumsalz ist ebenfalls aussalzbar, aber weniger leicht als das Kaliumsalz. Löst man 10 g der m-Sulfosäure unter Zusatz der zur Neutralisation gerade nötigen Menge calc. Soda (ca. 2 g) in 50 cm<sup>3</sup> heissem Wasser und gibt 2,5 g Natriumchlorid zu, so erfolgt beim Erkalten, auch nach Impfen und längerem Stehen, keine Krystallisation. Erst auf Zusatz von weiteren 2,5 g Natriumchlorid entsteht beim Erkalten ein dicker Brei farbloser, zu Büscheln gruppiertes, flacher Nadeln. Nach dem Absaugen, Waschen mit 10-proz. Kochsalzlösung und Trocknen im Dampftrockenschrank, wobei kein Sintern eintritt, wiegen sie 9,95 g. Aus dem Filtrat erhält man auf Zusatz weiterer 5 g Natriumchlorid noch 0,27 g derselben Substanz. Das so erhaltene Natriumsalz lässt sich schon aus der 5—6-fachen Menge kochenden Alkohols umkrystallisieren; es bildet dann grosse, länglich rechteckige Blättchen, die lufttrocken beim weiteren Trocknen im Dampftrockenschrank an Gewicht nicht mehr abnehmen.

C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> NSNa	Ber. N	4,47	Na	7,38%
	Gef. „	4,51	„	7,08%

Das Ammoniumsalz wird — ähnlich wie das Kaliumsalz — schon durch Zusatz von 5% Ammoniumchlorid zu seiner wässrigen Lösung fast vollständig ausgesalzen in Form glänzender Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten. Es löst sich schon in der dreifachen Menge kochenden Alkohols und krystallisiert aus dieser Lösung bei langsamem Erkalten in gut ausgebildeten, rhombenförmigen (fast quadratischen) oder sechseckigen Blättchen aus.

Produkt B. 7,1 g desselben wurden aus 70 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei ganz wenig Calciumsulfat ungelöst blieb. Beim Erkalten krystallisierten sehr langsam 3,9 g kurze Prismen (B<sub>1</sub>) in kugeligen Aggregaten aus, die nach Löslichkeit und allen Eigenschaften mit der m-Sulfosäure (Produkt A) identisch sind. Die Mutterlauge dieser Krystallisation wurde auf 24 cm<sup>3</sup> eingedampft und nach dem Erkalten die neu entstandene krystallinische Abscheidung abfiltriert, gewaschen und getrocknet: 1,1 g (= B<sub>2</sub>). Beim weiteren Eindampfen des Filtrats auf 6 cm<sup>3</sup> schied sich ganz wenig Calciumsulfat ab. Die davon abfiltrierte Lösung wurde heiss mit Soda neutralisiert, mit 2 cm<sup>3</sup> gesättigter Kochsalzlösung versetzt und heiss filtriert. Die beim Erkalten entstehende Krystallisation farbloser Blättchen wurde nach Stehen über Nacht abfiltriert, mit 10-proz. Kochsalzlösung gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie wog dann 1,2 g und erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit



dem weiter unten beschriebenen Produkt C, ist also das Natriumsalz der p-Sulfosäure. Das Filtrat ergab nach dem Ansäuern bei längerem Stehen eine ganz geringe Krystallisation sternförmiger Prismenaggregate, die die Eigenschaften der m-Säure zeigen.

Die anscheinend nicht einheitliche Fraktion B<sub>2</sub> wurde dreimal mit je 10 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht. Die erste Auskochung ergab beim Erkalten 0,65 g einer Krystallisation vom Habitus und den Löslichkeitsverhältnissen der m-Säure. Die zweite Auskochung ergab nur 0,05 g Kryställchen, die zur völligen Lösung 3 cm<sup>3</sup> kochendes Wasser brauchten, die demnach sehr wahrscheinlich mindestens zum Teil aus der o-Säure (s. weiter unten bei E) bestehen. Die dritte Auskochung ergab beim Erkalten keine Abscheidung, und der nach der dritten Auskochung verbleibende geringe Rückstand erwies sich als Gips.

Produkt C. Das lufttrockene Salz sintert beim Trocknen im Dampftrockenschrank stark zusammen und verliert dabei ca. 14% seines Gewichts; für 3 Mol Krystallwasser berechnen sich 14,7%. Aus der zehnfachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert, bildet es Büschel feiner Nadeln, die beim Trocknen im Dampftrockenschrank unter starkem Sintern 12,9% ihres Gewichts verlieren; für 1 Mol Krystallalkohol berechnen sich 12,8%.

C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> NSNa	Ber. N	4,47	Na	7,38%
	Gef. „	4,44	„	7,17%

Bei der Spaltung mit naszierendem Brom und nachfolgender Oxydation wird neben Tribromanilin p-Sulfobenzoessäure erhalten (s. unten); demnach steht die Sulfogruppe im Benzylrest in p-Stellung zur CH<sub>2</sub>-Gruppe. Das Natriumsalz ist in heissem Wasser äusserst leicht, bei gewöhnlicher Temperatur zu etwa 10% löslich. Aus konzentrierteren Lösungen krystallisiert es beim Erkalten sehr langsam in gut ausgebildeten Prismen; die Lösungen können aber sehr lange übersättigt bleiben, wenn die Krystallisation nicht durch Impfen eingeleitet wird. Das Natriumsalz der p-Säure ist durch seine leichte Aussalzbarekeit charakterisiert. Schon ein Zusatz von 5% Natriumchlorid, auf die Flüssigkeitsmenge bezogen, genügt, um es in Form glänzender Blättchen weitgehend zur Abscheidung zu bringen. Es kann dadurch vom Natriumsalz der m-Säure, das bei dieser Salzkonzentration noch leicht löslich ist, getrennt werden. Umgekehrt ist das Kaliumsalz der p-Säure weniger leicht aussalzbar als dasjenige der m-Säure. Während letzteres in 5-proz. Kaliumchlorid-Lösung sehr wenig löslich ist, bleibt das Kaliumsalz der p-Säure bei dieser Konzentration noch vollständig gelöst und scheidet sich erst aus 10-proz. Kaliumchlorid-Lösung reichlich ab in Form dünner Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. Es löst sich in der sechsfachen Menge von kochendem Alkohol und krystallisiert daraus, ebenfalls ohne Krystalllösungsmittel, in grossen, länglichen Blättchen.

Der mit diazotiertem p-Nitranilin entstehende Azofarbstoff ist demjenigen aus der m-Säure sehr ähnlich, aber in reinem Wasser in der Kälte und in salzhaltiger Lösung in der Hitze etwas leichter löslich.

Das schon im Aussehen uneinheitliche Produkt D wurde in 40 cm<sup>3</sup> heissem Wasser wieder gelöst und mit 2 g Kochsalz versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde die entstandene Krystallisation gut ausgebildeter, einheitlicher Blättchen abgesaugt, mit 5-proz. Kochsalzlösung gewaschen und an der Luft getrocknet: Erhalten wurden 1,13 g mit den Eigenschaften des p-sulfosauren Salzes.

Das Filtrat wurde mit 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure angesäuert und mit etwas m-Säure geimpft. Es entstand langsam eine reichliche Krystallisation, die nach Stehen über Nacht abgesaugt, gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet wurde: 3,1 g, in der zehnfachen Menge kochenden Wassers löslich, daraus in Büscheln kurzer Prismen krystallisierend. Auch die übrigen Eigenschaften stimmen mit denen der m-Säure überein.

Das neue Filtrat ergab nach Neutralisation mit Natronlauge auf Zusatz von 12 g Natriumchlorid eine reichliche Krystallisation, die nach Trocknen im Dampftrockenschrank 6,25 g wog. Daraus wurden durch Wiederholung der eben beschriebenen Trennung noch 4,6 g Natriumsalz der p-Säure und 0,2 g m-Säure gewonnen.

Produkt E wurde aus kochendem Wasser, wovon zur völligen Lösung etwa 100 cm<sup>3</sup> erforderlich sind, umkrystallisiert. Es bildet dann isolierte, gut ausgebildete Doppelpyramiden oder Prismen mit aufgesetzter Pyramide. In der Löslichkeit und der Krystallform ist das Produkt der aus Benzylbromid-o-sulfosäure und Äthylanilin dargestellten o-Sulfosäure völlig gleich, ebenso in seinem Verhalten gegenüber Diazoverbindungen. Zur Analyse wurde es nochmals aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

19,80 mg Subst. gaben 44,68 mg CO<sub>2</sub> und 10,65 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS Ber. C 61,83 H 5,88%

Gef. „ 61,58 „ 6,02%

Bevor wir die vorstehend beschriebene Trennungsmethode gefunden hatten, versuchten wir, ohne rechten Erfolg, die beim Ausgießen des Sulfierungsgemisches auf Eis gelöst bleibenden Anteile des Reaktionsprodukts durch Überführung in ihre Natrium- oder Kaliumsalze und Umkrystallisieren der letzteren aus Methyl- und Äthylalkohol in ihre Bestandteile zu zerlegen. Bei einem solchen Versuch, bei dem wir die Kaliumsalze teils aus reinem, teils aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierten, erhielten wir aus den letzten Mutterlaugen in geringer Menge (0,8 g) ein Produkt, das in Wasser und in 50-proz. Methanol leicht, in reinem Methanol kaum löslich ist und das mit p-Nitrodiazobenzol in mineralsaurer Lösung

nicht oder nur sehr langsam kuppelt. Die Analyse zeigt, dass das Salz einer Disulfosäure vorliegt.

22,09; 21,53 mg Subst. gaben 23,67; 23,18 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>K<sub>2</sub> Ber. S 14,32%

Gef. „ 14,71, 14,79%

Die geringe Kupplungsfähigkeit mit Diazoverbindungen lässt vermuten, dass eine Sulfogruppe im Anilinrest, in p-Stellung zum Stickstoff steht. Weiter wurde dieses Produkt nicht untersucht.

#### Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfamid (IX).

125 g reine Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfosäure (umkrystallisiertes Produkt A; Formel III) wurden in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler mit 138 g Phosphorpentachlorid vermischt und mit 500 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol übergossen. Unter schwacher Selbsterwärmung begann sofort eine ziemlich lebhaft Chlorwasserstoff-Entwicklung. Als diese nachliess, tauchte man den Kolben nur mit seinem untersten Teil in etwa 80° warmes Wasser und belies ihn darin, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufhörte und eine klare, schwach gelbe Lösung entstanden war. Diese wurde nach dem Erkalten mit etwa 3 l Eiswasser durchgeschüttelt, bis ein zuerst abgeschiedenes schweres Öl verschwunden war. Die wässrige Schicht wurde nochmals mit etwas Benzol extrahiert und die vereinigten Benzollösungen so oft mit kleinen Mengen von kaltem Wasser gewaschen, bis dieses keine kongosaure Reaktion mehr annahm. Dann wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol in mässigem Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert. Der blässbräunliche, ölige Rückstand (ca. 115 g), der nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wurde mit 250 cm<sup>3</sup> 20-proz. Ammoniak übergossen und kräftig geschüttelt. Die Temperatur steigt dabei von selbst auf ca. 50°. Beim Erkalten erstarrte das Produkt zu einem zusammenhängenden, bräunlichweissen Kuchen, der zerkleinert, abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das so erhaltene, bei 88–90° schmelzende Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, dann nochmals aus 120 cm<sup>3</sup> Benzol gereinigt. Es bildet dann farblose, derbe, an der Gefässwand festsitzende Krystalle vom Smp. 98–99°. Ausbeute 93 g = ca. 75% der Theorie.

Das Produkt löst sich sowohl in verdünnter Salzsäure als auch in verdünnter Natronlauge, aber kaum in Wasser. In Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol ist es leicht, in Ligroin schwer löslich.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ber. N 9,66 Gef. N 9,62%

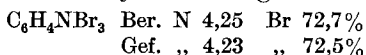
#### Äthyl-benzyl-anilin-p-sulfamid (XI).

Dieses entsteht in gleicher Weise wie das m-Isomere aus dem scharf getrockneten Natriumsalz der Äthyl-benzyl-anilin-p-sulfosäure (gereinigtes Produkt C). Auch hier konnten wir das Sulfochlorid nur

in Form eines dicken Öles erhalten. Das Sulfamid krystallisiert aus 50-proz. Äthyl- oder Methylalkohol in Blättchen, aus wenig Benzol in Prismen, die zu sphärischen Aggregaten vereinigt sind. Auch ein Gemisch von 3 Teilen Benzol und 1 Teil Ligroin eignet sich gut zum Umkrystallisieren. Smp. 125,5–126,5°. Löslichkeit ähnlich wie beim m-Isomeren.

### Oxydative Spaltung der Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfosäure.

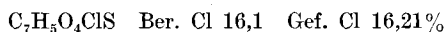
7,3 g ( $\frac{1}{40}$  Mol) reine Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfosäure (gereinigtes Hauptprodukt der Sulfierung) wurden unter Zusatz von 1,4 g calc. Soda in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumbromid und 4,2 g Kaliumbromat in 250 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Dann liess man unter Erwärmen im siedenden Wasserbad und unter Rühren langsam konz. Salzsäure einlaufen, bis das in Freiheit gesetzte Brom, das im Anfang augenblicklich verbraucht wird, aus der Lösung zu entweichen begann. Es wurde darauf noch 1 Stunde im Wasserbad erwärmt, wobei sich allmählich eine braune, ölige Substanz abschied, die beim Erkalten zu Nadelchen erstarrte. Diese wurden abfiltriert, getrocknet und aus heissem Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. Es wurden so 3,6 g lange, seidenglanzende, farblose Nadeln erhalten, die bei 118° schmelzen und alle Eigenschaften des 2,4,6-Tribromanilins (IV) besitzen; die Identität mit dieser Verbindung wird durch die Analyse bestätigt:



Die vom Tribromanilin abfiltrierte Lösung wurde von Resten dieses Produkts durch Ausäthern befreit, auf 200 cm<sup>3</sup> eingeeengt, dann unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit 6,5 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt und auf dem Wasserbad langsam aufgewärmt, wobei starker Bromgeruch auftrat. Nach 1 Stunde wurde der abgeschiedene Braunstein heiss abfiltriert und durch zweimaliges Anschlämmen mit heissem Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit Salzsäure schwach angesäuert, auf 150 cm<sup>3</sup> eingedampft und mit Kochsalz gesättigt. Bei Stehen über Nacht krystallisierte das Mononatriumsalz einer Sulfobenzoensäure in Form weisser Schuppen aus. Es wurde abfiltriert, mit 10-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet.

Zur Identifizierung wurde das so erhaltene benzoesulfosaure Natrium (5,2 g) in das entsprechende Chlorid übergeführt, indem es mit 8 g Phosphorpentachlorid gut verrieben und nach Zusatz einiger Tropfen Phosphoroxychlorid im Rundkolben mit eingeschliffenem Steigrohr 1 Stunde im kochenden Wasserbad erwärmt wurde. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser eingerührt, wobei die COCl-Gruppe verseift wird, während die SO<sub>2</sub>Cl-Gruppe

unverändert bleibt. Das ölig abgeschiedene Produkt wurde in Äther aufgenommen und nach sorgfältigem Trocknen das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieben 4,1 g (= ca. 80 % der Theorie) einer krystallinischen Masse zurück, die durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Hexan und durch Sublimieren im Hochvakuum bei 125—130° gereinigt wurde. Das erhaltene Benzoesäure-sulfochlorid (VII) stellt reinweiße, harte Prismen dar, die bei 134° schmelzen und schon unter gewöhnlichem Druck bei 130° zu sublimieren beginnen.

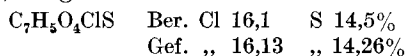


Das Produkt erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem Benzoesäure-m-sulfochlorid, das aus einer nach den Angaben von *Offermann*<sup>1)</sup> durch Sulfuration von Benzoesäure bei 210° erhaltenen m-Sulfobenzoesäure in gleicher Weise dargestellt und gereinigt wurde. Beide Produkte schmelzen einzeln und im Gemisch bei 134°, beide liefern das gleiche, bei 233° schmelzende Sulfamid<sup>2)</sup>. Damit ist bewiesen, dass in der Sulfosäure, die beim Sulfieren von Äthylbenzyl-anilin mit Oleum als Hauptprodukt entsteht, die Sulfogruppe im Benzylrest in m-Stellung zur CH<sub>2</sub>-Gruppe steht.

Statt mit naszierendem Brom kann die Äthylbenzyl-anilinsulfosäure mit dem gleichen Erfolg auch mit Bromcyan gespalten werden nach der Methode von *J. v. Braun*<sup>3)</sup>.

#### Oxydative Spaltung der Äthylbenzyl-anilin-p-sulfosäure<sup>4)</sup>.

6,0 g des als Nebenprodukt erhaltenen Äthylbenzyl-anilin-p-sulfosauren Natriums (Produkt C) ergaben bei der Spaltung durch naszierendes Brom nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren neben 2,4,6-Tribromanilin eine Benzylbromid-sulfosäure, die bei der Oxydation mit Permanganat 3,5 g (ca. 81 % der Theorie) Mononatriumsalz einer Sulfobenzoesäure in Form glänzender Nadeln lieferte. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurden daraus 2,35 g (ca. 68 % der Theorie) eines Sulfochlorids erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol und Sublimation im Hochvakuum bei 150—160° einen Schmelzpunkt von 220—222° (unter Zersetzung) zeigt.



Dieses Produkt erwies sich als identisch mit einem nach Angaben von *Smiles* und *Harrison*<sup>5)</sup> aus p-Toluol-sulfochlorid (XIII) durch Verseifung, Oxydation mit Permanganat und Überführung ins Sulfo-

<sup>1)</sup> A. **280**, 6 (1894).

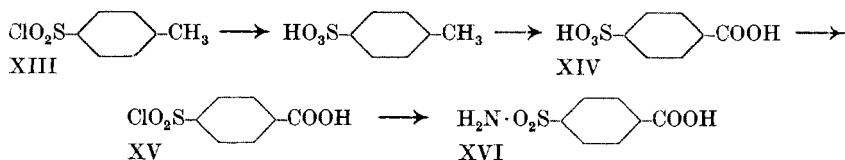
<sup>2)</sup> *Smiles* und *Stewart*, Soc. **119**, 1796 (1921).

<sup>3)</sup> B. **33**, 1438 (1900).

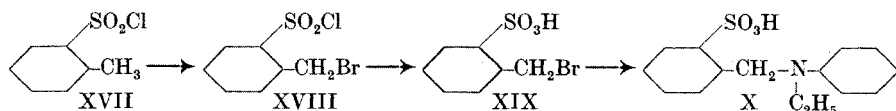
<sup>4)</sup> Nach Versuchen von *A. Bayoumi*.

<sup>5)</sup> Soc. **121**, 2022 (1922).

1 (XV) dargestellten Vergleichspräparat. Auch dieses zeigt den gleichen Schmelzpunkt<sup>1)</sup>, ebenso die Mischprobe beider Produkte. Ferner liefern beide Sulfochloride das gleiche bei 270—273° unter Zersetzung schmelzende Sulfamid (XVI)



Synthese der Äthyl-benzyl-anilin-o-sulfosäure<sup>2)</sup>.



Zu einem am Rückflusskühler siedenden Gemisch von 38 g (0,2 Mol) im Vakuum frisch destilliertem o-Toluol-sulfochlorid (XVII, Sdp.<sub>18 mm</sub> 130—132°) und 70 g ebenfalls frisch destilliertem Phosphoroxychlorid wurden im Verlauf von 4 Stunden unter starker Belichtung 30 g Brom zugetropft. Nach weiterem 1½-stündigem Kochen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der braune Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein bräunlicher Krystallbrei, der aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Es wurden so 16 g (= ca. 30 % der Theorie) Benzylbromid-o-sulfochlorid (XVIII) in Form weisser Krystallnadeln vom Smp. 60—61° erhalten.

10 g Benzylbromid-o-sulfochlorid wurden mit 17 g absolutem Alkohol und 0,7 g Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht<sup>3)</sup>. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb eine dickflüssige Masse zurück (7,5 g = ca. 80 % der Theorie), die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Diese rohe Benzylbromid-o-sulfosäure (XIX) wurde daher direkt mit 12 g Monoäthylanilin übergossen und 5 Stunden im kochenden Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Äther verdünnt und mit 2-n. Natriumcarbonatlösung erschöpfend ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Auszüge mit Salzsäure fiel die Äthyl-benzyl-anilin-o-sulfosäure (X) als weisser, feinkrystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen 7,0 g wog, entsprechend ca. 65 % der Theorie (auf Benzylbromid-o-sulfochlorid bezogen). Die neue Säure lässt sich aus viel kochendem Wasser umkrystal-

1) Smiles und Harrison geben als Smp. 235° u. Zers. an; diese Differenz dürfte daher rühren, dass der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt stark vom Tempo des Erhitzens abhängt.

2) Nach Versuchen von E. Aeschbach.

3) Vgl. D.R.P. 239311.

sieren und bildet dann einzelstehende, farblose Prismen oder Doppelpyramiden, die sich von der m-Säure namentlich durch viel geringere Löslichkeit in Wasser unterscheiden.

22,07 mg Subst. gaben	0,965 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(20°, 726 mm)
153,79 mg Subst. gaben	122,73 mg BaSO <sub>4</sub>	
151,33 mg Subst. verbrauchten	5,154 cm <sup>3</sup> 0,1-n. KOH	
C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> NS	Ber. N 4,81 S 11,00%	Mol.-Gew. 291
	Gef. „ 4,87 „ 10,96%	„ „ 294

Ein weiterer Unterschied gegenüber der m-Säure liegt darin, dass das Kaliumsalz der o-Sulfosäure durch Kaliumchlorid nicht vollständig ausgesalzen wird. Dagegen sind die mit p-Nitrodiazobenzol entstehenden Azofarbstoffe bei beiden Isomeren sehr ähnlich.

#### Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins mit überschüssiger Chlorsulfonsäure<sup>1)</sup>.

36 g Äthyl-benzyl-anilin wurden innert 1½ Stunden unter Rühren und Eiskühlung derart zu 120 g Chlorsulfonsäure getropft, dass die Temperatur nicht über 10° stieg. Nach Stehen über Nacht wurde die Lösung auf 600 g Eis gegossen, wobei sich ein grosser Teil des gebildeten Sulfochlorids als schweres Öl am Boden des Gefässes abschied. Es wurde durch Dekantation von der überstehenden wässrigen Lösung getrennt, mit 350 cm<sup>3</sup> 10-proz. Ammoniak übergossen und etwa ½ Stunde auf 30° erwärmt. Das entstehende Sulfamid schied sich direkt krystallinisch aus. Da sich zeigte, dass das Sulfochlorid in verdünnten Mineralsäuren erheblich löslich ist, wurde auch die abdekantierte wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen 20-proz. Ammoniak versetzt und auf 30° erwärmt. Sie lieferte weitere 7 g Sulfamid. Die vereinigten Krystallisationen wurden nach dem Trocknen bei 40° im Vakuum aus Benzol umkrystallisiert, wobei ein kleiner Rückstand verblieb, der sich als Ammoniumsalz der Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfosäure erwies. Aus der Benzollösung krystallisierten 14 g Äthyl-benzyl-anilin-sulfamid vom Smp. 90° aus. Nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Smp. auf 98—99°, und das Produkt erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem S. 1172 beschriebenen Äthyl-benzyl-anilin-m-sulfamid (IX).

#### Sulfierung des Äthyl-benzyl-anilins mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in Nitrobenzollösung<sup>2)</sup>.

53 g (¼ Mol) Äthyl-benzyl-anilin wurden mit 200 g Nitrobenzol vermischt und im Wasserbad auf 60° erwärmt. Bei dieser Temperatur liess man unter Rühren 29 g Chlorsulfonsäure innert ½ Stunde zutropfen und erwärmte dann noch während 2½ Stunden auf 90°. Nach dem Erkalten wurde das grün gewordene Reaktionsgemisch

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von *H. Wild*.

<sup>2)</sup> Nach vorläufigen Versuchen von *J. C. Ulrich*.

dreimal mit insgesamt ca. 1 L 2-n. Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, wobei die Farbe nach Gelb umschlug. Die vereinigten Auszüge wurden mit Salzsäure neutralisiert und mit 70 g Kochsalz versetzt. Der entstehende Niederschlag gelblich weisser Blättchen des Natriumsalzes wurde abgenutscht und aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Erhalten 43 g (= ca. 47 % der Theorie). Aus der Nitrobenzollösung konnten durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure 20 g des angewandten Äthyl-benzyl-anilins zurückgewonnen werden.

Das wie vorstehend erhaltene Natriumsalz lässt sich aus der doppelten Menge heissen Wassers umkrystallisieren und bildet dann grosse, länglich rechteckige, farblose Blättchen, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad bei ca. 80° in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei weiterem Erwärmen wieder erstarren. Der dabei eintretende Gewichtsverlust entspricht etwa 3 Molekeln Wasser. In 5-proz. Kochsalzlösung ist das Salz in der Kälte sehr wenig löslich. Seine wässrige Lösung wird durch Salzsäure nicht gefällt. Das wasserfreie Produkt löst sich beim Kochen in weniger als der doppelten Menge absoluten Alkohols; beim Erkalten dieser Lösung tritt keine Krystallisation ein, auch nicht beim Impfen, wohl aber sofort nach Zusatz einiger Tropfen Wasser. Die dann entstehenden Krystalle zeigen den gleichen Habitus wie die aus Wasser allein erhaltenen.

Die verdünnte wässrige Lösung des Natriumsalzes kuppelt mit diazotiertem p-Nitranilin ohne Zusatz äusserst langsam, nach Zusatz von Natriumacetat etwas rascher, aber immer noch viel langsamer als die vorher beschriebenen Isomeren. Der entstehende Farbstoff ist zum Teil in Wasser unlöslich, aber in Benzol mit gelber Farbe löslich. Die Kupplung erfolgt demnach unter teilweiser Abspaltung der Sulfogruppe; letztere steht somit sehr wahrscheinlich im Anilinkern in p-Stellung zum Stickstoff (Formel XII). Zum gleichen Schlusse führt das Verhalten gegen salpetrige Säure. Während die im Benzylrest sulfierten Isomeren in wässrig-salzsaurer Lösung mit Nitrit sofort eine intensive Gelbfärbung geben, färbt sich die Lösung des neuen Natriumsalzes unter gleichen Verhältnissen nur ganz schwach gelb. Sie trübt sich bald und scheidet bei längerem Stehen ein gelbliches Öl ab, das sich in Äther löst und stark nach Benzaldehyd riecht. Durch die salpetrige Säure wird somit der Benzylrest — der demnach nicht sulfiert sein kann — in Form von Benzaldehyd oxydativ abgespalten.

Den strikten Beweis für die p-Stellung der Sulfogruppe im Anilinkern ergibt die Identität des Produktes mit dem aus dem sauren Sulfat des Äthyl-benzyl-anilins durch Backen und dem aus Äthylsulfanilsäure durch Einwirkung von Benzylehlorid erhaltenen Präparat. Siehe die beiden nächsten Versuche.



### Sulfierung von Äthyl-benzyl-anilin nach dem Backverfahren<sup>1)</sup>.

53 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) Äthyl-benzyl-anilin wurden im Einsatz des Vakuumbackapparats<sup>2)</sup> unter gutem Rühren ohne Kühlung allmählich mit 26 g konz. Schwefelsäure versetzt. Das gallertartige, homogene Gemisch wurde dann unter einem Druck von 16 mm Quecksilber 8 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt, das zu einem harten, klaren, gelben Kuchen erstarrt war, in Sodalösung gelöst, wobei 18 g unverändertes Äthyl-benzyl-anilin ungelöst blieben und abgetrennt werden konnten. Aus der Sodalösung wurde das Natriumsalz der entstandenen Sulfosäure nach Neutralisation mit Salzsäure durch Kochsalz abgeschieden und wie beim vorstehend beschriebenen Versuch gereinigt. Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem dort beschriebenen Produkt überein.

### Synthese der Äthyl-benzyl-sulfanilsäure aus Äthylanilin<sup>1)</sup>.

54 g Monoäthylanilin wurden mit 47 g konz. Schwefelsäure zu einem homogenen Gemisch verrührt und im Vakuumbackapparat wie vorstehend unter 16 mm Quecksilber-Druck 8 Stunden auf 170° erhitzt. Der entstandene gelbliche Kuchen wurde in Sodalösung gelöst und von Ungelöstem getrennt. Nach Neutralisation mit Salzsäure wurde das Natriumsalz der Monoäthyl-sulfanilsäure durch Kochsalz in Form kleiner Nadeln abgeschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 91 g.

45 g dieses Produkts wurden in einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit 50 g Soda versetzt. Zu diesem Gemisch wurden bei 50° unter lebhaftem Rühren 30 g Benzylchlorid innert 30 Minuten zugetropft. Darauf wurde die Temperatur auf 90° gesteigert und noch 3 Stunden unter kräftigem Rühren auf dieser Höhe gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und das Reaktionsprodukt durch Kochsalz abgeschieden. Die erhaltenen glänzenden Blättchen wurden wie bei den beiden vorstehenden Versuchen gereinigt. Sie erwiesen sich in allen Eigenschaften mit dem dort erhaltenen Produkt als identisch. Ausbeute: 54 g.

### Zusammenfassung.

Äthyl-benzyl-anilin liefert beim Sulfieren mit Oleum bei 60° nicht übersteigenden Temperaturen als Hauptprodukt (ca. 78%) eine Monosulfosäure mit der Sulfogruppe im Benzylrest in meta zur CH<sub>2</sub>-Gruppe. Daneben entstehen etwa 16% des in para und weniger

<sup>1)</sup> Nach vorläufigen Versuchen von *J. C. Ulrich*.

<sup>2)</sup> Vgl. *Fierz-Blangey*, *Farbenchemie*, 4. Aufl., Wien 1938, S. 127.

als 1% des in ortho zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe sulfierten Isomeren, ferner ganz wenig (ca. 1%) einer Disulfosäure.

Ebenso entsteht bei der Einwirkung überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Äthyl-benzyl-anilin als Hauptprodukt das der m-Sulfosäure entsprechende Sulfochlorid.

Dagegen tritt bei Sulfierung mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in einem indifferenten Lösungsmittel oder nach dem sogenannten Backverfahren die Sulfogruppe in den Anilinkern ein in p-Stellung zum Stickstoff.

Organisch-technisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

## 126. Trennung von wasserlöslichen Salzen durch Flotation (Natrium-, Kalium-, Ammonium-Salze)

von A. Guyer und R. Perren.

(12. VIII. 42.)

Bis vor wenigen Jahren war die Flotation auf das Gebiet der Erzanreicherung, insbesondere von sulfidischen Nichteisenerzen beschränkt. In neuerer Zeit wurde dann verschiedentlich auf die Möglichkeit hingewiesen, auch wasserlösliche Mineralien durch Schwimmen aufzubereiten<sup>1)</sup>. Die praktischen Versuche beschränkten sich aber fast ausschliesslich auf die Gewinnung von Konzentraten von Kali- und Borsalzen. Die Aufbereitung von Sylvinit insbesondere wird seit einigen Jahren in Amerika grosstechnisch durchgeführt.

Ausgehend von diesen Tatsachen wurden nun die Trennungsmöglichkeiten einer Reihe von Gemischen wasserlöslicher Salze systematisch untersucht. Um die störenden Einflüsse von Fremdionen zu vermeiden, wurden in allen Versuchen reine Salze verwendet.

Apparatur. Für die Durchführung der Versuche wurde ein Schwimmergerät entwickelt, welches sich für Laboratoriumsversuche eignet und trotzdem eine Übertragungsmöglichkeit der damit gewonnenen Resultate auf technischen Masstab zulässt. Es ist im wesentlichen der von der *Mineral Separation Ltd.* grosstechnisch verwendeten Unterluft-Apparatur<sup>2)</sup> nachgebildet, dazu aber völlig in Glas konstruiert und so bemessen, dass Flotationsversuche auch mit einigen Gramm Substanz zuverlässig ausgeführt werden können.

<sup>1)</sup> Einschlägige Literatur siehe Diss. Perren, ETH. Zürich, 1942.

<sup>2)</sup> Petersen, W., Schwimmaufbereitung, S. 12.