

Über Anhydride aromatischer Sulfosäuren

von

Hans Meyer und Karl Schlegl.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dezember 1912.)

Die Forschungen der letzten Jahre haben immer wieder gezeigt, daß der Verlauf chemischer Reaktionen nicht nur in seiner Geschwindigkeit, sondern auch in seiner Richtung vielfach von der näheren Beschaffenheit der verwendeten Reagenzien abhängt.

Sehr launisch sind z. B. die Reaktionen nach Barbier und Grignard; namentlich zeigen aber die energisch wirkenden Kondensationsmittel, wie Aluminiumchlorid, dann aber auch Oxydationsmittel, wie Chromtrioxyd, oder Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam, schließlich aber sogar einfache Fällungsmittel, wie Phosphorwolfram- und -molybdänsäure, je nach ihrer Darstellungsweise, also wohl stets je nach dem Gehalte oder dem Fehlen kleiner Beimengungen, sehr verschiedene Wirkungsweise.

In manchen Fällen hat sich der wirksame Faktor auffinden lassen; dann ist man imstande, die Reaktion in gewünschtem Sinne zu regeln.

So konnte gezeigt werden,¹ daß die sehr heftige und zersplitternde Wirkung des reinen Kahlbaum'schen Aluminiumchlorids durch Zusatz geringer Mengen sublimierten

¹ Hans Meyer, Ch. Ztg., 33, 1036 (1909). — In einem alten Patent — D. R. P. 7991, 1878 — werden für Kondensationen (Fuchsinschmelze) Doppelchloride von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid und Eisenchlorid empfohlen, ohne aber hier, nach Friedländer, Fortschr. der Teerf., 1, 48, Vorteile zu bieten.

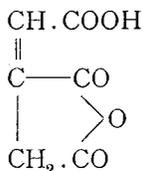
Eisenchlorids gemildert und dadurch die Darstellung reiner, krystallisierender Paraxyloylbenzoesäure ermöglicht wird. In anderen Fällen ist dagegen nur ganz frisch bereitetes, also vollkommen unzersetztes, Aluminiumchlorid brauchbar, während hinwiederum nach Biltz,¹ V. Meyer² und R. Scholl³ die minder reine Handelsware oder feuchtes, beziehungsweise krystallwasserhaltiges Produkt dem reinen Präparat an Kondensationswirkung überlegen sein kann.

Die Oxydation des Trinitrotriphenylmethans zum entsprechenden Carbinol gelingt nach E. und O. Fischer nur dann, wenn das als Reagens dienende Chromsäureanhydrid Spuren von Schwefelsäure enthält.⁴

Natriumamalgam soll keine fremden Metalle, namentlich aber kein Eisen, aber auch keine Kohle enthalten.⁵

Die Zahl derartiger Beobachtungen ließe sich noch leicht vermehren; es sei nur noch ein bemerkenswerter Fall erwähnt, den in jüngster Zeit Norman Bland und Jocelyn Field Thorpe mitgeteilt haben,⁶ weil hier die Verhältnisse eine gewisse Ähnlichkeit mit den später zu beschreibenden haben.

Wird Aconitsäure mit Acetylchlorid behandelt, das Spuren von Phosphortrichlorid enthält (Kahlbaum's Präparat II), so wird sie rasch in die bei 76° schmelzende Anhydrosäure



verwandelt. Wenn dagegen reines Acetylchlorid angewendet wird, findet langsamere Anhydridbildung statt und das Reaktionsprodukt ist die bei 133° schmelzende Hydroxyanhydrosäure

¹ Berl. Ber., 26, 1960 (1893).

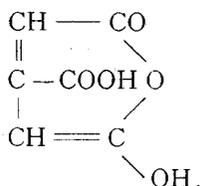
² Berl. Ber., 29, 847 (1896).

³ Berl. Ber., 32, 3492 (1899).

⁴ Berl. Ber., 37, 3356 (1904).

⁵ Siehe Hans Meyer, Analyse und Konst. Best., II. Aufl., 941 (1909).

⁶ Proc. chem. soc., 2S, 131 (1912).



Behandelt man die bei 76° schmelzende Säure weiter mit reinem Acetylchlorid, so erhält man aus ihr die bei 133° schmelzende isomere Säure.

Eine Gruppe von Reaktionen, die besonders häufig unerwartete Anomalien zeigt, ist nun die Säurechloridbildung, wie der eine von uns mit Turnau vor einiger Zeit ausgeführt hat.¹

Es wurden schon damals Mitteilungen über das Verhalten der Sulfosäuren bei der Einwirkung chlorierender Mittel in Aussicht gestellt, die im nachstehenden gemacht werden sollen.

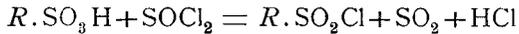
Als erster hat Knoevenagel² auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, die man gelegentlich bei der Darstellung von Benzolsulfochlorid hat. Er schreibt: »Erwähnt sei, daß sich das analysenreine benzolsulfosaure Natrium mit Phosphor-pentachlorid nicht so leicht umsetzt, wie angegeben wird. . . . Unreines Benzolsulfochlorid reagiert sehr viel leichter. Was für Stoffe die Umsetzung in den unreinen Salzen erleichtern, ist nicht ermittelt.« Auch bei der Darstellung des Chlorids der Benzoltrisulfosäure können sich Schwierigkeiten einstellen, wie uns seinerzeit J. Pollak in Wien privatim mitgeteilt hat.

Während in diesen Fällen die Verminderung der Reaktionsfähigkeit durch die Qualität der Sulfosäure oder ihrer Salze bedingt wird, das Reagens aber mit anderen Proben derselben Säure oder ihrer Salze in normaler Weise reagiert, haben wir beim Einwirkenlassen von Thionylchlorid auf aromatische Sulfosäuren und deren Salze wiederholt in der wechselnden Qualität des Chlorierungsmittels die Ursache für die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes gefunden, der hier nicht nur quantitativ, sondern sogar qualitativ verändert werden kann.

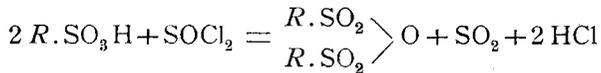
¹ Berl. Ber., 42, 1163 (1909).

² Berl. Ber., 41, 3325 Anm. (1908).

Thionylchlorid kann nämlich, wie schon in einer vorläufigen Mitteilung angegeben wurde,¹ in zweifacher Weise mit Sulfosäuren reagieren; entweder nach der Gleichung:



unter Säurechloridbildung oder nach dem Schema



unter Säureanhydridbildung.

Letztere Reaktion ist besonders interessant, weil sie in bequemer Weise zu den Vertretern einer bisher nur sehr wenig bekannten Körperklasse führt.

Allgemeines über die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren.

Das Anhydrid der Benzolsulfosäure hatte offenbar bereits Hübner in Händen, als er benzolsulfosaures Silber mit Benzolsulfochlorid bei 160° reagieren ließ.² Er konnte es aber nicht isolieren, da der von ihm benutzte Äther alkoholhaltig war, denn das Benzolsulfosäureanhydrid reagiert in diesem Falle momentan unter Esterbildung. Hübner gibt freilich an, daß sein Äther vollkommen wasser- und alkoholfrei war, und meint, daß das primär entstandene Anhydrid mit dem Äther reagiert habe; nach unseren Erfahrungen greift aber das Anhydrid reinen Äther durchaus nicht an.

Später wiederholte Abrahall³ die Hübner'schen Versuche und benutzte als Extraktionsmittel Chloroform. Allein auch er war nicht glücklicher als sein Vorgänger, denn das von ihm als Anhydrid beschriebene und von Beilstein als solches registrierte Produkt ist nichts anderes als wasserfreie Benzolsulfosäure. Erst Billeter jun.⁴ gelang es, bei der Einwirkung von cyansaurem Silber auf Benzolsulfochlorid bei 140° neben Benzolsulfonylisocyanat das Sulfosäureanhydrid zu erhalten,

¹ Hans Meyer, Ch. Ztg., 33, 1036 (1909).

² Ann., 223, 244 (1884).

³ Soc., 49, 692.

⁴ Berl. Ber., 38, 2015 (1905).

das mittels über Phosphorpentoxyd destillierten Äthers isoliert werden konnte. Billeter sen.¹ wiederholte andererseits die Versuche Hübner's und Abrahall's bei 180° und erhielt nunmehr auch auf diesem Wege das wiederholt vergeblich gesuchte Derivat.

Außer der Benzolsulfosäure sind von aromatischen Sulfosäuren nur einige der mehrfach halogensubstituierten zur Anhydridbildung gezwungen worden. Es sind dies die *p*-Dibrom- und 1.2.4-Tribrombenzolsulfosäure von Rosenberg,² vielleicht auch die symmetrische Tribrombenzolsulfosäure,³ endlich die *p*-Dichlor- und die *p*-Chlorbrombenzolsulfosäure.⁴

Dargestellt wurden alle diese Derivate bei der Sulfonierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder Pyroschwefelsäure.

In der Einwirkung von Thionylchlorid hat man nun, wie weiter oben ausgeführt wurde, ein Mittel, fast alle aromatischen Sulfosäuren in ihre Anhydride zu verwandeln; und zwar hat es sich gezeigt, daß oft jene Säuren, die in freier Form Anhydrid ergeben, in Form der Alkalisalze nicht zur Reaktion gebracht werden können, jene Säuren dagegen, welche in freier Form Säurechlorid geben, als Alkalisalze zur Reaktion gebracht, Anhydrid liefern. Daneben entstehen freilich stets mehr oder weniger große Mengen von Chlorid, das eben aus primär entstandenem Anhydrid durch weitere Einwirkung des Chlorierungsmittels entsteht und so auch durch Phosphorchloride erhalten werden kann.⁵

Aus einzelnen Säuren indes, wie den drei Xylolsulfosäuren und der α -Naphthalinsulfosäure wurde bisher immer nur ausschließlich das Chlorid erhalten, einerlei ob die freie Säure oder eines ihrer Salze zur Anwendung kam.

¹ Berl. Ber., 38, 2018 (1905).

² Rosenberg, 19, 652 (1886).

³ Reinke, Ann., 186, 273 (1877); Bässmann, Ann., 191, 213 (1877).

⁴ Armstrong, Proc. chem. soc., 1892, 41.

⁵ Beim Erhitzen der Sulfosäuren mit Thionylchlorid unter Druck wird der Sulforest gegen Chlor ausgetauscht. Hierüber gedenke ich nächstens mit R. Beer zu berichten.

Diese anscheinend so einfachen Verhältnisse werden nun bei gewissen Säuren dadurch kompliziert — und damit gelangen wir wieder in das Gebiet der eingangs besprochenen Reaktionsanomalien —, daß die Qualität des verwendeten Thionylchlorids den Verlauf der Reaktion quantitativ und qualitativ beeinflussen kann. So gibt die Mesitylensäure mit reinem Thionylchlorid und mit manchen Handelssorten ausschließlich Chlorid; andere Präparate liefern ein Gemisch wechselnder Mengen von Anhydrid und Chlorid.

Von den verschiedenen Verunreinigungen oder Katalysatoren, die wir nach diesen Konstatierungen in Anwendung brachten, um die Geschwindigkeit der zur Anhydridbildung führenden Reaktion zu vergrößern oder jene der chloridbildenden Reaktion zu verringern (es kamen natürlich nur Stoffe in Betracht, die im käuflichen, destillierten Thionylchlorid enthalten sein können, wie Schwefeltrioxyd, Pyrosulfurylchlorid, Schwefelmono- und -dichlorid, Phosphortri- und -pentachlorid, Phosphoroxchlorid und Eisenchlorid), erwies sich ausschließlich das Schwefeldichlorid als wirksam. Wurde reines Thionylchlorid über Schwefeldichlorid destilliert, so erlangte es stets wieder die Fähigkeit, Mesitylensäureanhydrid zu bilden.

Merkwürdigerweise verhält sich nun die Pseudocumolsulfosäure der isomeren Säure gerade entgegengesetzt; mit reinem Thionylchlorid und jener Handelsware, die aus Mesitylensäure nur Chlorid entstehen läßt, erhält man hier Anhydrid; verunreinigtes Thionylchlorid liefert dagegen ausschließlich Chlorid!

Pseudocumolsulfosaures Natrium ergibt in allen Fällen Gemisch von Anhydrid und Chlorid.

Um zu erkennen, ob die Reaktion auf dem Wege: Sulfosäure — Anhydrid — Chlorid verlaufe oder ob zwei Reaktionen: Sulfosäure — Chlorid und Sulfosäure — Anhydrid unabhängig voneinander konkurrieren, haben wir Mesitylensäureanhydrid, das vollkommen chloridfrei war, mit einem Thionylchlorid, das das gleiche Quantum Mesitylensäure innerhalb zweier Stunden in einem gleichzeitig angestellten Parallelversuche vollständig in Chlorid verwandelte, längere Zeit gekocht. Nach 15 Stunden waren noch 13·3% unveränderten Anhydrids

isolierbar. Bei einem zweiten Versuche mit einem anderen Reagens, das ebenfalls die freie Säure in kurzer Zeit vollkommen in ihr Chlorid überführte, waren nach 5 Stunden noch 70% Anhydrid unverändert geblieben. Man ist danach wohl berechtigt, anzunehmen, daß die Bildung des Chlorids im wesentlichen direkt, nicht über das Anhydrid erfolgt.

Eigenschaften der Sulfosäureanhydride.

Die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren sind farblose oder höchstens ganz schwach gelbliche, meist gut krystallisierende, neutrale Substanzen, die gegen Wasser und schwache Alkalien von bemerkenswerter Beständigkeit sind. Mit Alkoholen, Ammoniak und Aminen reagieren sie fast momentan unter Bildung der entsprechenden Derivate. Sie besitzen in der Regel keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern verkohlen bei höherer Temperatur. Sie lassen sich gut sulfonieren und nitrieren. In den indifferenten Lösungsmitteln sind sie im allgemeinen schwer löslich und lassen sich dadurch leicht besonders durch Extraktion mit reinem Äther von den Säurechloriden trennen.

Was speziell das Verhalten des Benzolsulfosäureanhydrids gegen Wasser anbelangt, so ist dasselbe ein sehr merkwürdiges. Wie schon erwähnt, wird das Anhydrid von wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Äther, äußerst rasch hydratisiert. Auch wenn man das reine, trockene Präparat in einer nicht hermetisch, also z. B. nur durch einen Korkstopfen verschlossenen Eprouvette aufbewahrt, erniedrigt es sehr rasch seinen Schmelzpunkt und zerfließt nach einiger Zeit zu Benzolsulfosäure.

Dagegen kann man es mehrere Tage lang mit viel Wasser in offenen Gefäßen stehen lassen, ja sogar gelinde erwärmen, ohne daß es wesentlich verändert würde. Natürlich ist ein Hauptgrund, weshalb das Benzolsulfosäureanhydrid im letzteren Falle soviel langsamer reagiert, darin zu suchen, daß es in Wasser sehr wenig löslich ist; aber dieser Umstand reicht nicht zur Erklärung aus, um so weniger, als man auch sonst der Erscheinung begegnet, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Säureanhydriden ganz außerordentlich von der Art der Lösungsgenossen beeinflusst wird.

So haben G. Egerer und Hans Meyer vor kurzem¹ mitgeteilt, daß das Anhydrid der 4-Chlorphtalsäure durch wasserhaltigen Äther sofort in das zugehörige Hydrat verwandelt wird, während es sonst, z. B. beim Liegen an feuchter Luft, wochenlang unverändert bleibt, wie aus der Konstanz des Schmelzpunktes hervorgeht und auch durch die Titration erwiesen werden konnte.

Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid lassen sich zum Teil unverändert in viel Wasser lösen² und für das Essigsäureanhydrid haben vor wenigen Wochen Orton und Jones gezeigt,³ daß diese Substanz als Medium, in dem die Hydrolyse stattfinden soll, sich auffallend refraktär verhält, »pure acetic anhydride is a curiously unfavourable medium for its own reaction with water«.

Es wäre interessant, diese Erscheinungen noch genauer messend zu verfolgen.

Analytisches.

Die Bestimmung des Schwefels in den nachfolgend beschriebenen Sulfo Säurederivaten verursachte zum Teil erhebliche Schwierigkeiten.

So verpuffte das Mesitylensulfosäureanhydrid, wenn versucht wurde, es nach der Methode von Liebig und Du Menil zu analysieren. Die Methode von Carius gab, auch wenn der Salpetersäure Brom zugesetzt wurde, durchgängig zu niedrige Resultate, obwohl Röhren von besonders resistantem Glas benutzt wurden, die auf 400° erhitzt werden konnten.

Schließlich führte die Asboth'sche Methode in allen Fällen zum Ziel, wenn die Erhitzung sehr vorsichtig ausgeführt wurde.

Wir erhitzen eine Stunde lang im Aluminiumheizblock von Stähler, wobei die Temperatur sehr langsam auf 400° gebracht wurde, dann im elektrischen Muffelofen, erst auf dunkle und schließlich auf helle Rotglut, auch eine Stunde lang.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 82 (1913).

² Van de Stadt, Z. phys., 41, 362 (1902).

³ Soc., 101, 1708 (1912).

Die Halogenbestimmungen wurden nach der Kalkmethode in der Ausführungsform von Piria und Schiff vorgenommen. Es bildet sich dabei durch die Reduktion der Sulfogruppe Schwefelcalcium. Man muß daher, um die Bildung von schwer zu entfernendem Schwefelsilber zu verhindern, nach dem Auflösen des Kalks in verdünnter Salpetersäure vor dem Ansäuern und Zusetzen des Silbernitrats mit Wasserstoffsuperoxyd kochen, stark eindampfen, wieder verdünnen und nach dem Erkalten erst die Operation in üblicher Weise zu Ende führen, ebenso wie dies von Treadwell für das Arbeiten mit gipshaltigem Kalk vorgeschrieben wurde.

Reinigung des Thionylchlorids.

Um zunächst das Thionylchlorid von der Hauptmenge der Verunreinigungen zu befreien, haben wir es über Chinolin oder Dimethylanilin¹ destilliert. Das so erhaltene Produkt ist aber immer mehr oder weniger gelb gefärbt. Vollkommen farblos wird es erhalten, wenn man es langsam über Leinöl, eventuell noch über reinem Bienenwachs destilliert.

So vorbereitetes Chlorid gibt mit Triphenylchlormethan keine Reaktion und enthält, soweit wir beobachten konnten, keinerlei katalytisch wirkende Verunreinigungen.

Experimentelles.

Benzolsulfosäureanhydrid.

Reine, krystallwasserhaltige Säure wurde mit überschüssigem Thionylchlorid erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt Lösung ein. Kühlt man jetzt mit einer Kältemischung, so krystallisiert die wasserfreie Benzolsulfosäure in schönen Krystallen aus. Erhitzt

¹ Nach Besthorn (Berl. Ber., 42, 2697 [1909]) soll Dimethylanilin explosionsartig mit Thionylchlorid reagieren, so daß er vor seiner Anwendung warnen zu müssen glaubt. Ich habe diese Reinigungsmethode unzählige Male ausgeführt und nie den geringsten Anstand gehabt. Immerhin ist das ebenso gut brauchbare, von Besthorn für diesen Zweck empfohlene Chinolin als billiger und weniger unangenehm riechend vielleicht vorzuziehen.

man weiter, so ist nach einiger Zeit die Säure verschwunden und, wenn man nun nach dem Erkalten auf Eiswasser gießt, scheidet sich in der Regel ein krystallinisches, farbloses Produkt ab, das nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser und Abpressen mit Filterpapier im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann mit absolutem Äther ausgekocht wird.

Das in mehr oder geringer Menge entstandene Benzolsulfosäurechlorid bleibt im Äther gelöst, das schwerer lösliche Anhydrid fällt in schönen Krystallen aus, die nach Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt und nach allen Reaktionen mit einem nach Billeter sen. dargestellten Präparat identisch waren.

Der Schmelzpunkt des Benzolsulfosäureanhydrids ist außerordentlich leicht schon durch Spuren von Verunreinigungen, namentlich von Chlorid oder Hydrat, veränderlich. Von 90 bis 91° geht er beim Aufbewahren rasch auf zirka 70° herab und das ist auch der Schmelzpunkt, den die mittels Thionylchlorids dargestellten Proben zumeist zeigen.

Erhitzt man das Anhydrid mit wässrigem Ammoniak, so geht es sehr rasch in ein Gemisch gleicher Teile von bei 150° schmelzendem Benzolsulfonamid über, das in Krystallen ausfällt, und von Benzolsulfonsäure, die als Ammoniumsalz in Lösung bleibt. Das Amid blieb, mit aus Chlorid dargestelltem Produkt vermischt, in bezug auf den Schmelzpunkt unverändert.

Mit Äthyl- und Methylalkohol erhält man die entsprechenden Ester in der erwarteten Menge.

Während bei der Mehrzahl der Versuche mit Benzolsulfosäuren verschiedenster Provenienz und mit Thionylchlorid verschiedener Marken und von mehr oder weniger sorgfältiger Reinigung, mit größerem und geringerem Überschusse des Reagens und bei längerem und kürzerem Kochen Anhydrid mit meist verhältnismäßig geringen Beimengungen von Chlorid resultierte, erhielten wir, unter anscheinend gleichen Bedingungen, hie und da überwiegend Chlorid und manchmal ausschließlich dieses Derivat.

Versuche, den Gang der Reaktion durch absichtlichen Zusatz von Anhydrid oder von Chlorid zu beeinflussen, blieben

ebenso ergebnislos als solche, durch Erhitzen von Benzolsulfochlorid mit Thionylchlorid und Benzolsulfosäure oder benzolsulfosaurem Natrium zum Anhydrid zu kommen.

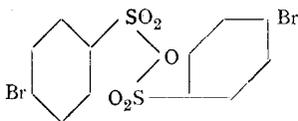
Benzolsulfosaures Natrium und Kalium werden, auch bei lange Zeit fortgesetztem Kochen, von Thionylchlorid nicht angegriffen; benzolsulfosaures Silber dagegen reagiert leicht und bildet ausschließlich Chlorid.

Parabrombenzolsulfosäureanhydrid.

10 g Säure wurden mit 20 cm^3 Thionylchlorid (Grießheim) 2 Stunden lang zu lebhaftem Sieden erhitzt. Nach dem Eingießen der klaren erkalteten Lösung in Eiswasser, Abpressen der ausgeschiedenen Reaktionsprodukte auf Ton und Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum wurde mit absolutem Äther ausgekocht. Beim Erkalten des Äthers schied sich eine reichliche Menge glänzender, glasheller, dicker Kristalle ab, die durch nochmaliges Lösen in viel heißem Äther von den letzten Spuren anhaftenden, in Äther sehr viel leichter löslichen, Parabrombenzoylchlorids befreit wurden.

Das so erhaltene Produkt zeigte, wie die meisten Sulfosäureanhydride, nur bei raschem Erhitzen leidlich konstanten Schmelzpunkt (164 bis 167° unter Zersetzung).

Die Analyse lieferte der Formel



entsprechende Werte.

- I. 0·3156 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben nach Asboth 0·3218 g Bariumsulfat.
 II. 0·2308 g gaben nach Piria-Schiff 0·1925 g Bromsilber.
 III. 0·4895 g > > > 0·4063 g >

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
S	14·1	14·0	—	—
Br	35·1	—	35·5	35·3

Das Parabrombenzolsulfosäureanhydrid ist in kaltem Äther und anderen indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Petroläther) schwer löslich. Mit Alkohol und wässrigem Ammoniak reagiert es in normaler Weise. Gegen kaltes Wasser ist es recht beständig.

Die Mutterlauge von der Darstellung des Anhydrids enthält nicht unbeträchtliche Mengen des in Äther leicht löslichen Parabrombenzoylchlorids, dessen Schmelzpunkt zu 72 bis 73° bestimmt wurde. Hübner und Alsberg finden den Schmelzpunkt 75°.

2.5.1-Paradibrombenzolsulfosäureanhydrid.

Die Darstellung erfolgt in der für das einfach bromierte Produkt angegebenen Weise, nur ist es noch nötig, das Rohprodukt, nachdem es mit Wasser säurefrei gewaschen ist, noch mit kaltem Alkohol, Äther und Benzol zu digerieren, um Nebenprodukte zu entfernen, die von der schwer vollkommen zu reinigenden Säure stammen. Das so gereinigte Anhydrid, das auch in heißem Äther sehr schwer löslich ist, erwies sich nach dem Trocknen im Vakuum als vollkommen rein.

0·3816 g lieferten 0·2883 g Bariumsulfat.

0·1748 g lieferten 0·2142 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:·

	Berechnet	Gefunden
S.....	10·5	10·4
Br.....	52·2	52·1

Das Anhydrid ist gegen Wasser, auch in der Hitze, sehr beständig. Auch Alkohol und Ammoniak reagieren nur langsam. Es hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei höherer Temperatur.

Das als Nebenprodukt erhaltene Säurechlorid läßt sich leicht aus Äther umkrystallisieren und besitzt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Wie schon einleitend erwähnt wurde, hat Rosenberg das Anhydrid der Dibrombenzoesäure erstmalig dargestellt; er erhielt es als amorphen Niederschlag beim Einwirkenlassen von geschmolzener Pyroschwefelsäure auf *p*-Dibrombenzol.

Das nach unserem Verfahren dargestellte Produkt, dessen oben angeführte Eigenschaften im übrigen mit denen des nach Rosenberg dargestellten übereinstimmen, bildet ein kristallinisches Pulver.

Metanitrobenzolsulfosäureanhydrid.

10 g der Säure wurden mit 25 cm^3 Thionylchlorid während einer Stunde zum lebhaften Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt, im wesentlichen Anhydrid, neben etwas Chlorid, wurde mit Äther ausgekocht, in dem sich fast nur das Chlorid löst. Der Rückstand bildet ein farbloses feinkristallinisches Pulver, das chlorfrei war und den für das Nitrobenzolsulfosäureanhydrid berechneten Schwefelgehalt besitzt.

0·3092 g lieferten 0·3635 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	16·5	16·2

Das Nitrobenzolsulfosäureanhydrid ist in Äther und Benzol sehr schwer löslich. Gegen Wasser ist es recht beständig. Es kann aus viel Äther in kleinen farblosen Krystallen erhalten werden, deren Zersetzungspunkt bei 130 bis 140° liegt.

Das als Nebenprodukt erhaltene Chlorid schmolz bei 58°.

Paratoluolsulfosäure

liefert mit reinem Thionylchlorid Anhydrid neben Chlorid, sonst nur Chlorid. Das Anhydrid bildet aus Äther, in dem es ziemlich leicht löslich ist (ebenso wie in heißem Thionylchlorid) glasglänzende schöne Krystalle, die bei 122 bis 125° unzersetzt schmelzen.

Mesitylsulfosäureanhydrid.

Es ist schon im allgemeinen Teile hervorgehoben, wie die Darstellbarkeit dieses Produktes von der Qualität des verwendeten Thionylchlorids abhängig ist. Ein von Kahlbaum geliefertes Reagens und alle aus der Fabrik Griesheim stammenden Proben lieferten Gemische von Anhydrid mit mehr

oder weniger Chlorid; nach dem Destillieren über Bienenwachs verlor derartige Thionylchlorid die Fähigkeit, Anhydrid zu bilden, und verwandelte die Säure quantitativ in das Chlorid. Destillierte man derartig gereinigtes Thionylchlorid über Schwefeldichlorid, so wurde mit demselben wieder Anhydrid (neben Chlorid) erhalten. Gegen mesitylensäure Natrium verhielten sich die diversen Thionylchloridsorten ebenso wie gegen die freie Säure.

Wir haben diese Versuche oftmals und immer mit dem gleichen Erfolge ausgeführt.

Das Mesitylensäureanhydrid bildet hübsche, glänzende Krystalle, die in Äther sehr schwer löslich sind und deshalb leicht durch Auskochen von Chlorid befreit werden können.

Ein derartiges, nicht nochmals umkrystallisiertes Produkt, das sich als chlorfrei erwiesen hatte, wurde mit Alkohol befeuchtet und mit titrierter $\frac{n}{5}$ -Kalilauge durch Kochen am Rückflußkühler verseift.

1·550 g verbrauchten 40·2 cm^3 Lauge. Berechnet 40·6 cm^3 .

2·526 g verbrauchten 65·1 cm^3 Lauge. Berechnet 66·1 cm^3 .

0·2030 g lieferten nach Asboth 0·2513 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
S	17·0	16·8

Das Anhydrid schmilzt bei raschem Erhitzen bei 150 bis 160° unter Verkohlung.

Pseudocumolsulfosäureanhydrid.

Die Darstellung der für unsere Versuche notwendigen Säure erfolgte im wesentlichen nach der von Herzfeld¹ angegebenen Vorschrift.

Die krystallwasserhaltige Säure löst sich leicht in heißem Thionylchlorid, das nach dem Erkalten die wasserfreie Säure auskrystallisieren läßt.

¹ Dissertation, München 1908, p. 12.

Kocht man längere Zeit mit Griebheim'schem oder sonstigem »chloridbildendem« Thionylchlorid, so erhält man ausschließlich dieses bei 60 bis 61° schmelzende, schon von Radloff beschriebene Derivat.

Wenn man aber die Reaktion mit reinem oder jenem Reagens ausführt, das mit Mesitylensulfosäure Chlorid gegeben hatte, so erhält man, neben etwas Pseudocumolsulfosäurechlorid, das Anhydrid dieser Säure.

Pseudocumolsulfosaures Natrium lieferte in allen Fällen ein Gemisch von Anhydrid und Chlorid.

Es liegen also hier die Bildungsverhältnisse des Anhydrids gerade entgegengesetzt jenen des entsprechenden Mesitylensulfosäurederivates!

Das Pseudocumolsulfosäureanhydrid läßt sich aus absolutem Äther und aus Thionylchlorid umkrystallisieren und bildet schöne, mehrere Millimeter große, glasglänzende, farblose Krystalle.

Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht es in das von Jacobsen beschriebene Amid vom Schmelzpunkt 179 bis 181° über.

Da es in Äther relativ leicht löslich ist, ist seine Reinigung von gleichzeitig entstandenem Chlorid mit nennenswerten Verlusten verbunden.

0·3358 g lieferten 0·4060 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	16·8	16·6

α -Naphtalinsulfosäure

und ebenso α -naphtalinsulfosaures Natrium werden durch Thionylchlorid ausschließlich in das Chlorid verwandelt, das aber, auf diese Art erhalten, auch durch Umkrystallisieren aus Benzol etc. nie ganz rein und vom scharfen Schmelzpunkt erhalten wird, sondern immer etwas gefärbt bleibt und unscharf gegen 63° schmilzt.

β -Naphtalinsulfosäureanhydrid.

Kocht man β -Naphtalinsulfosäure mit überschüssigem Thionylchlorid, so geht sie nach kurzer Zeit in Lösung. Nach etwa einer Viertelstunde färbt sich die Lösung grünlichschwarz und beginnt nach weiterem Kochen weißliche Krystalle des Anhydrids auszuscheiden. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser und kocht das Reaktionsprodukt nach dem Trocknen mit absolutem Äther aus, wodurch etwas Chlorid (Schmelzpunkt 73 bis 74°) entfernt wird.

Das zurückbleibende, kleinkrystallinische, schwach gelbliche Anhydrid erwies sich als chlorfrei und lieferte bei der Analyse etwas zu hohe Schwefelwerte, die aber an der Identität dieser Substanz doch keinen Zweifel lassen.

0·4672 g lieferten 0·5642 g Bariumsulfat.

0·3377 g lieferten 0·4066 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	16·1	16·6 16·5

 α -Anthrachinonsulfosäure.

Die bisher noch nicht beschriebene α -Anthrachinonsulfosäure wurde aus dem nach Schmidt dargestellten Kaliumsalze über das in Wasser fast unlösliche Bariumsalz durch Zersetzung des letzteren mit Schwefelsäure gewonnen.

Sie bildet zitronengelbe kleine Krystalle (aus Benzol oder Chlorbenzol) vom Schmelzpunkt 210 bis 211°.

Mit Thionylchlorid (Grießheim) gekocht, liefert die Säure sehr leicht und ausschließlic das Chlorid, das aus Aceton in schönen gelben Krystallen vom Schmelzpunkte 203 bis 204° erhalten wird.

0·2751 g gaben 0·2055 g Bariumsulfat.

0·3135 g ergaben 0·1472 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	10·5	10·3
Cl	11·6	11·6

β -Anthrachinonsulfosäure.

Reines »Silbersalz« wurde mittels Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt und durch dessen Zersetzung die freie Sulfosäure dargestellt.

Beim Erhitzen mit Thionylchlorid wurde ausschließlich das Chlorid erhalten, das, aus Toluol krystallisiert, bei 185 bis 187° schmolz und alle Eigenschaften, die Houll von diesem Derivat beschrieben hat, zeigte.

1.4.2-Chlornitrobenzolsulfosäure

lieferte mit Griessheim'schem Thionylchlorid Anhydrid.

Kleine, fast farblose Krystalle (aus Äther), die unter Zersetzung bei 120 bis 125° schmelzen.

Die Analyse der chlorfreien Substanz lieferte etwas zu hohe Werte für den Schwefelgehalt.

0·2250 g gaben 0·2469 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	14·0	14·5

Es wurden noch einige andere Sulfosäuren auf ihr Verhalten gegen Thionylchlorid untersucht. Von diesen lieferte Äthylsulfosäure das ölige Chlorid und β -Pyridinsulfosäure konnte nicht zur Reaktion gebracht werden.