Über die Sulfonierung des Benzols;

von *Robert Behrend* und *Martin Mertelsmann*.

[Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium
der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 25. November 1910.)

Den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gaben vergebliche Versuche, nach den in der Literatur veröffentlichten Vorschriften Benzol-p-disulfonsäure darzustellen. Heinzelmann¹⁾ erhielt die Säure durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure zuweilen in geringer Menge neben Benzol-m-disulfonsäure und wenig Monosulfonsäure.

Egli²⁾ leitete Benzoldämpfe in konzentrierte, auf 240° erhitzte Schwefelsäure. Das Kalisalz des Produktes gab zwar in der Kalischmelze nur Resorcin, bei der Umwandlung in das Dinitril und Verseifung aber ein Gemisch von Terephthalsäure und Isophthalsäure, in welchem die zuerst genannte überwog. Egli schloß daraus, daß vorwiegend Benzol-p-disulfonsäure entstanden wäre.

Körner und Monselise³⁾ sulfonierten Benzol mit rauchender Schwefelsäure bei 200—245°. Es gelang ihnen, die in verhältnismäßig geringer Menge neben viel Benzol-m-disulfonsäure gebildete Parasäure durch mechanische Auslese der Krystalle des Kalisalzes zu isolieren und durch Überführung in das Chlorid und Amid zu kennzeichnen. Die Ausbeute an Parasäure nahm bei längerem Erhitzen und höherer Temperatur etwas zu.

Wie sich im Verlaufe dieser Arbeit herausstellte, kann man die Säuren viel einfacher in Gestalt der Natronsalze trennen. Das Natronsalz der Parasäure ist in einer konzentrierten Lösung des Salzes der Metasäure fast un-

¹⁾ Diese Annalen 188, 159 (1877).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 8, 817 (1875).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 583 (1876).

löslich, fällt also beim Eindampfen einer Lösung des Gemisches zuerst aus. Zur vollständigen Trennung und gleichzeitigen Identifizierung stellt man alsdann aus den einzelnen Fraktionen die Chloride dar. Diese scheiden sich aus Ligroin in großen, leicht auszulesenden Kristallen ab.

Eine Anzahl von Versuchen, nach den Vorschriften der genannten Autoren die Benzol-p-disulfonsäure zu gewinnen, blieben, wie gesagt, erfolglos. Auch bei sorgfältigster Aufarbeitung aller Fraktionen wurde nur das Chlorid der Metasäure aufgefunden. Da auch schon frühere Forscher zu einander widersprechenden Ergebnissen gekommen waren¹⁾, blieb die Ursache des verschiedenartigen Verlaufes der Reaktion aufzuklären. Man konnte zunächst an katalytische Beeinflussung des Vorganges durch Verunreinigungen der verwendeten Reagenzien denken, und zwar fiel der Verdacht in erster Linie auf die Schwefelsäure, da namentlich die rauchende Säure heute in reinerer Form in den Handel kommt, als zur Zeit jener älteren Arbeiten, und bei unseren Versuchen *reine* konz. Schwefelsäure verwendet war, während Egli über die Qualität seiner Säure nichts angibt. Als Verunreinigungen der Säure kamen vor allem Arsen, Blei und Eisen in Betracht und deshalb wurde zunächst ein orientierender Versuch angestellt, Benzol nach der Methode von Egli mittelst reiner konz. Schwefelsäure, der geringe Mengen von Eisenvitriol, arseniger Säure, Chlorblei und Quecksilber zugesetzt waren, zu sulfonieren. Der Zusatz des Quecksilbers erfolgte in Anbetracht der bekannten Wirkung dieses Metalls bei der Sulfonierung des Anthrachinons.²⁾ Bei einfacheren Benzolderivaten, Toluol, Benzoesäure, Anilin und α -Naphthol konnte aller-

¹⁾ Vgl. V. Meyer und Michler, Ber. d. d. chem. Ges. 8, 673 (1875).

²⁾ Iljinsky, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4141 (1903). — Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 66 (1904).

dings Holdermann¹⁾ keinen Einfluß des Quecksilbers nachweisen, während Dimroth²⁾, der unter anderen Bedingungen arbeitete, zu teilweise abweichenden Ergebnissen kam. Da die Sulfonierung des Benzols bei Gegenwart der genannten Stoffe nun in der Tat erhebliche Mengen von Benzol-p-disulfonsäure ergab, wurden exaktere Versuche, zunächst mit Quecksilber, angestellt, und es zeigte sich, daß damit ein brauchbarer Katalysator gefunden war.

Sulfonierung des Benzols durch reine konz. Schwefelsäure.

Die Dämpfe von 90 g siedendem Benzol wurden in 175 ccm reine, konz. Schwefelsäure geleitet, welche in einer Retorte auf 240—250° erhitzt war. Höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst Verkohlung eintritt. Das nicht absorbierte Benzol wurde kondensiert und in den Dampfentwicklungskolben zurückgebracht, bis etwa 70 g von der Säure aufgenommen waren. Die Sulfonsäuren wurden in bekannter Weise als Kalksalze von der Schwefelsäure getrennt und in die Kalisalze verwandelt. Diese wurden durch Einengen der Lösung in drei Fraktionen abgeschieden, die einzeln in die Sulfonchloride übergeführt wurden. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin wurde nur das bei 60° schmelzende Chlorid der Metasäure gefunden.

Bei einem Kontrollversuche wurde allerdings die Bildung von p-Disulfonchlorid beobachtet, doch betrug dessen Menge noch nicht 1 Proz. der Gesamtausbeute.

Von 25 g Benzol wurden in 1¼ Stunden 19 g durch 55 ccm Schwefelsäure absorbiert. Die Sulfonsäuren wurden diesmal in die Natronsalze übergeführt, und diese in vier Fraktionen abgeschieden. Zur Umwandlung in die Sulfonchloride wurden die bei 150° getrockneten Fraktionen einzeln mit 1½—2 Tln. Phosphorpentachlorid innig gemischt und eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt; das Produkt wurde in die zehnfache Menge Eis-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1250 (1906).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2411 (1907).

wasser gegossen und mindestens 3 Stunden unter öfterem Umschütteln damit stehen gelassen. Das als fester Kuchen abgeschiedene Chlorid wurde entweder durch Aufnehmen in Äther und Verdunsten der über Natriumsulfat getrockneten Lösung, oder bei den späteren Versuchen durch Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsiccator isoliert. Das Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge heißen Ligroins gereinigt, die Mutterlauge wurden bis auf den letzten Tropfen verarbeitet. Da das Chlorid der Metasäure in großen bei 61° schmelzenden Prismen, das der Parasäure in Form kleiner Nadeln vom Schmelzp. 138 bis 139° anschoß, ließ sich schon am Aussehen erkennen, welche Verbindung vorlag, und durch Auslesen der Krystalle eine ziemlich vollständige Trennung erreichen. Bei den ersten Versuchen diente zum Umkrystallisieren käufliches Ligroin; dabei ergaben sich stets erhebliche Verluste durch Bildung dunkelbrauner, dickflüssiger, in Wasser unlöslicher Produkte von stechendem Geruch, deren Entstehung bei den späteren Versuchen durch Verwendung von über Natrium destilliertem Ligroin vermieden werden konnte. Andere Lösungsmittel, wie Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther oder Schwefelkohlenstoff, erwiesen sich als ungeeignet, da die Krystalle nicht hinreichend schön ausgebildet waren, um eine Trennung der Chloride zu ermöglichen.

Die Ergebnisse des Versuches sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. d. theor. Ausbeute	Reines	
				Parachlorid	Metachlorid
I	12,1 g	8,6 g	72,9	0,2 g	4,2 g
II	11,8	8,2	71,3	0,0	5,3
III	16,4	12,8	80,1	0,0	7,2
IV	13,4	9,3	71,2	0,0	6,4
Summe	53,7 g	38,9 g	74,3	0,2 g	23,1 g

Der Anteil des Parachlorids an der Gesamtausbeute betrug also nur 0,87 Proz.

Möglicherweise waren auch bei dem ersten Versuche geringe Mengen von Benzol-p-disulfonsäure entstanden, die sich nur deshalb der Beobachtung entzogen haben, weil sich das Kalisalz der Parasäure wohl nicht wie das Natronsalz so gut wie ausschließlich in der ersten Fraktion findet.

Sulfonierung des Benzols durch reine konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber.

Der Versuch wurde genau wie der vorige angeordnet, nur wurde der Schwefelsäure 1 g = 1 Proz. Quecksilber zugesetzt. Aus 25 g Benzol wurden erhalten:

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. d. theor. Ausbeute	Reines	
				Parachlorid	Metachlorid
I	8,7 g	6,7 g	79,0	4,9 g	0,0 g
II	7,3	6,4	90,2	3,0	0,2
III	17,9	16,0	91,7	0,4	8,6
IV	23,4	14,0	61,4	0,0	7,2
Summe	57,3 g	43,1 g	77,2	8,3 g	16,0 g

Die Ausbeute an Parachlorid, 8,3 g, betrug also jetzt 34,1 Proz. der Gesamtmenge der reinen Chloride, 24,3 g.

Die Wirkung des Katalysators konnte nun auf verschiedene Weise gedeutet werden. Entweder trat die zweite Sulfongruppe bei Gegenwart von Quecksilber von vornherein teilweise in die Parastellung, oder es bildete sich zunächst, ebenso wie bei Abwesenheit des Metalls die nach den bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten zu erwartende Metadisulfonsäure, um dann nachträglich in die Paraverbindung überzugehen.¹⁾ In

¹⁾ Eine derartige Wanderung von Sulfon- oder Carboxylgruppen wäre keineswegs überraschend; man braucht nur an die Umwandlung von Ortho- in Para-Phenolsulfonsäure oder von Salicylsäure in Paraoxybenzoesäure zu denken.

diesem Falle konnte bei längerem Erhitzen vollständige Umwandlung in die Paradisulfonsäure erfolgen, oder die Reaktion konnte umkehrbar sein und zu einem Gleichgewicht zwischen beiden Säuren führen. Der Versuch entschied zugunsten der letzten Möglichkeit.

Zunächst ergab sich, daß bei längerem Erhitzen die Ausbeute an Parasäure nicht erhöht wird. Bei einem im übrigen genau wie der vorige angestellten Versuche wurde nach der Absorption des Benzols, welche wieder etwa $1\frac{1}{4}$ Stunden in Anspruch nahm, noch 12 Stunden auf $240-250^\circ$ erhitzt. Erhalten wurden:

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. d. ber. Menge	Reines	
				Parachlorid	Metachlorid
I	5,8 g	4,5 g	79,6	4,2 g	0,0 g
II	5,5	4,7	87,7	4,0	0,3
III	5,1	3,9	78,5	2,2	1,4
IV	13,5	9,6	73,0	0,0	8,0
V	21,0	16,2	79,2	0,0	14,4
Summe	50,9 g	38,9 g	78,4	10,4 g	24,1 g

Die 10,4 g Parachlorid machen 30,8 Proz. der insgesamt erhaltenen 34,5 g reiner Chloride aus; abgesehen davon, daß die Ausbeute an reinen Chloriden infolge der Verwendung von gereinigtem Ligroin zum Umkrystallisieren größer geworden war, stimmte das Ergebnis des Versuches mit dem des vorhergehenden trotz längeren Erhitzens überein. Wenn demnach überhaupt eine nachträgliche Umlagerung der Meta- in die Parasäure eintrat, mußte die Reaktion umkehrbar sein, und zwar mußte das Gleichgewicht schon nach kurzem Erhitzen erreicht werden. Die folgenden Versuche zeigen, daß dem in der Tat so ist.

Umlagerung der Benzol-m-d-sulfonsäure in Paradisulfonsäure.

5 g reines Benzol-m-disulfonchlorid (Schmelzp. 61°) wurden mit Wasser gekocht, und die klare Lösung vor-

sichtig über freier Flamme bis zur völligen Vertreibung von Wasser und Salzsäure erhitzt. Die zurückgebliebene Sulfonsäure wurde mit 10 ccm reiner konz. Schwefelsäure und 0,2 g Quecksilber $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 240—250° erwärmt. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei den früheren Versuchen. Die Ergebnisse von zwei Parallelversuchen finden sich in der folgenden Zusammenstellung;

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. der ber. Ausbeute	Reines	
				Parachlorid	Metachlorid
A. I	1,11 g	0,91 g	84,1	0,89 g	0,00 g
II	1,51	1,16	78,8	0,37	0,74
III	0,92	0,72	80,3	0,0	0,70
IV	1,48	1,31	90,8	0,0	1,28
Summe	5,02 g	4,10 g	83,8	1,26 g	2,72 g
B. I	1,64	1,32 g	82,6	1,14 g	0,16 g
II	1,32	0,94	73,1	0,0	0,91
III	2,05	1,61	80,6	0,0	1,56
Summe	5,01 g	3,87 g	79,3	1,14 g	2,63 g

Aus je 5 g reinem Metadisulfonchlorid waren also erhalten:

	Paradisulfonchlorid	Metadisulfonchlorid
A.	1,26 g = 31,5 Proz.	2,72 g = 68,5 Proz.
B.	1,14 g = 30,2 Proz.	2,63 g = 69,8 Proz.
Mittel	1,20 g = 30,8 Proz.	2,68 g = 69,2 Proz.

Die Umwandlung findet auch ohne Katalysator statt, jedoch ungleich langsamer. Bei einem dritten ohne Zusatz von Quecksilber ausgeführten Versuche wurden im ganzen 4,98 g Natronsalz erhalten. Die erste Fraktion von 0,72 g gab 0,12 g Parachlorid und 0,46 g Metachlorid. Da hier schon die erste Fraktion ganz vorwiegend aus Metasäure bestand, konnten die folgenden Fraktionen als frei von Parasäure angesehen werden. Nach den übereinstimmenden Ergebnissen der vorhergehenden Versuche entsprechen 5 g Natronsalz im Mittel

3,85 g reinem Chlorid; davon machen die 0,12 g Parachlorid nur 3,1 Proz. aus.

Umlagerung der Benzol-p-disulfonsäure in Metadisulfonsäure.

Die aus 5 g reinem Benzol-p-disulfonchlorid, Schmelzpunkt 138—139°, dargestellte Säure wurde genau wie die Metasäure 3 $\frac{1}{2}$ Stunden mit Schwefelsäure und Quecksilber erhitzt. Zwei Parallelversuche ergaben folgendes:

Fraktion	$C_6H_4(SO_3Na)_2$	$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Roh	Proz. der ber. Ausbeute	Reines	
				Parachlorid	Metachlorid
A. I	1,49 g	1,28 g	88,2	1,26 g	0,0 g
II	1,72	1,40	83,5	0,13	1,23
III	1,76	1,36	79,3	0,0	1,32
Summe	4,97 g	4,04 g	83,4	1,39 g	2,55 g
B. I	1,16 g	0,89 g	78,7	0,86 g	0,0 g
II	1,69	1,19	72,3	0,48	0,65
III	2,06	1,54	76,7	0,0	1,46
Summe	4,91 g	3,62 g	75,7	1,34 g	2,11 g

Aus je 5 g Parachlorid wurden also erhalten:

A. 1,39 g = 35,3 Proz. Parachlorid u. 2,55 g = 64,7 Proz. Metachlorid.

B. 1,34 g = 38,8 Proz. „ „ 2,11 g = 61,2 Proz. „

Mittel 1,37 g = 37,0 Proz. Parachlorid u. 2,33 g = 63,0 Proz. Metachlorid.

Die sämtlichen Versuche, welche innerhalb der durch die rohe analytische Methode gegebenen Fehlergrenzen ganz gut übereinstimmende Werte ergaben, zeigen also, daß beim Erhitzen von Benzol-m- und -p-disulfonsäure mit Schwefelsäure und Quecksilber auf 250° von beiden Seiten her ein Gleichgewicht erreicht wird, bei welchem im Mittel 33,9 Proz. Para- und 66,1 Proz. Metasäure vorhanden sind. Bei Abwesenheit von Quecksilber geht die Umwandlung ebenfalls, aber viel langsamer vor sich.

Sulfonierung des Benzols bei Gegenwart von Eisen.

Von weiteren Katalysatoren wurde bisher nur das Eisen erprobt, welches sich gleichfalls als wirksam er-

wies, wenngleich in viel geringerem Maße als Quecksilber.

18 g Benzol wurden wie bei den früheren Versuchen durch Einleiten der Dämpfe in erhitzte Schwefelsäure, welcher dieses Mal 1 Proz. Eisenvitriol zugesetzt war, sulfoniert. Aus der ersten Fraktion der Natronsalze, 6,5 g, wurden 4,8 g Para- und 1,1 g Meta-Disulfonchlorid gewonnen; die zweite Fraktion lieferte nur Metachlorid. Die Gesamtausbeute an Natronsalz betrug 58,9, welche nach den Ergebnissen der früheren Versuche rund 46,2 reines Chlorid geliefert haben würden. Die erhaltenen 4,8 g Parachlorid entsprechen 10,4 Proz. dieser Menge, während bei der Sulfonierung ohne Katalysator 0,9 Proz. und bei Gegenwart von Quecksilber 34,1 Proz. gewonnen wurden.

Löslichkeit der Natronsalze der Benzol-m- und Benzol-p-disulfonsäure.

Die Trennung der Meta- und Paradisulfonsäure des Benzols wurde, wie die beschriebenen Versuche zeigen, dadurch sehr erleichtert, daß sich die Parasäure ausschließlich in den ersten Fraktionen der Natronsalze findet. Dieser günstige Umstand ist dadurch bedingt, daß das Natronsalz dieser Säure etwa um die Hälfte mehr Wasser zur Lösung braucht, als das der Metasäure, und daß es in einer konzentrierten Lösung des meta-disulfonsauren Natrons nahezu unlöslich ist. Eine orientierende Löslichkeitsbestimmung ergab folgendes.

Die verwendeten Salze wurden aus Fraktionen, die nur einheitliches Chlorid ergeben hatten, durch nochmaliges Umkrystallisieren dargestellt. Zur Analyse wurden sie bei 120° getrocknet.

I. 0,1914 g metadisulfonsaures Natron gaben 0,0967 Na_2SO_4 .

II. 0,2625 g paradisulfonsaures Natron gaben 0,1340 Na_2SO_4 .

	Ber. für	Gef.
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2$	I II
Na	16,83	16,38 16,55

Je 10 g der Salze wurden mit 10 ccm Wasser 4 Stunden bei einer Zimmertemperatur von 27,5° ge-

schüttelt. Nach dem Absitzen wurden etwa 5 ccm der Lösungen abpipettiert, verdampft, und der Rückstand bei 120° getrocknet.

5,8141 g der Lösung des paradisulfonsauren Natrons hinterließen 1,7709 g; mithin lösen 4,0432 g Wasser 1,7709 g oder 100 g Wasser 44 g wasserfreies Salz.

6,4565 g der Lösung des metadisulfonsauren Natrons hinterließen 2,6552 g; mithin lösen 3,8018 g Wasser 2,6552 g oder 100 g Wasser 70 g wasserfreies Salz.

12,0 g wasserfreies benzol-m-disulfonsaures Natron und 3,0 g wasserfreies benzol-p-disulfonsaures Natron wurden in 25 ccm heißen Wassers gelöst. Das in der Kälte ausgeschiedene Salzgemisch wurde scharf abgesaugt und getrocknet. Seine Menge betrug 3,1 g. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid wurden daraus 2,34 g = 77,6 Proz. der berechneten Menge an Sulfonchloriden gewonnen, welche durch Umkrystallisieren aus Ligroin in 1,88 g reines Parachlorid und 0,14 g Metachlorid zerlegt werden konnten. Da die Gesamtausbeute an reinen Chloriden aus 3,1 g Natronsalz 2,02 g betrug, entsprechen die 1,88 g Parachlorid 2,89 g Natronsalz der Parasäure; d. h. das Salz hatte sich aus der zu etwa $\frac{2}{3}$ gesättigten Lösung des benzol-m-disulfonsauren Natrons fast völlig wieder abgeschieden.

Sulfonierung des benzol-m- und p-disulfonsauren Natrons.

Da die freie Metadisulfonsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Quecksilber etwa zum dritten Teil in die Parasäure übergeht, erscheint eine, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, vollständige Überführung des Benzols in die Parasäure möglich. Man müßte das zunächst entstehende Gemisch der Sulfonsäuren in Gestalt der Natronsalze trennen, die Metasäure aus dem Salze freimachen, teilweise umlagern und so fort bis zum praktisch völligen Verbräuche. Da aber die Darstellung der freien Metasäure aus dem Salze recht umständlich ist, wurde versucht, das Natronsalz, das ja durch Schwefelsäure zerlegt wird, für die Umwandlung

durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Quecksilber zu verwenden. Der Versuch ergab aber das überraschende Resultat, daß dabei die 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure entsteht, während die freien Disulfonsäuren unter gleichen Umständen nicht weiter sulfoniert werden. Auch das benzol-p-disulfonsaure Natron geht bei derselben Behandlung in 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure über, und zwar vollzieht sich in beiden Fällen die Umwandlung auch bei Abwesenheit von Quecksilber. Das ist um so auffälliger, als bei der freien Paradisulfonsäure die Verschiebung der Sulfongruppen aus der Stellung 1,4 in 1,3 während der in Betracht kommenden Zeit in erheblichem Maße nur bei Gegenwart von Quecksilber eintritt. Es folgt daraus, daß der Vorgang auch durch Natronsalze katalytisch beschleunigt wird.

5 g reines metadisulfonsaures Natron wurden mit 5 ccm reiner konz. Schwefelsäure und 0,2 g Quecksilber $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 240—250° erhitzt. Aus der eingeengten Lösung der Natronsalze der entstandenen Sulfonsäuren schieden sich wohlausgebildete Krystalle ab, während die Natronsalze der Disulfonsäuren stets einen undeutlich krystallisierten Brei bildeten. Das aus dem Natronsalze hergestellte Sulfonchlorid schmolz in rohem Zustande bei 176—181°, aus Chloroform (Ligroin erwies sich als ungeeignet) umkrystallisiert, bei 184°. Das ist aber der Schmelzpunkt des 1,3,5-Benzoltrisulfonchlorids.

Durch Kochen mit konz. Ammoniakwasser wurde das 1,3,5-Benzoltrisulfonamid erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 305—312°. Jackson und Wing¹⁾ geben 310—315° an. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde ein reines Produkt erhalten, welches bei 346—347° unter Zersetzung schmolz.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Natronsalzes zeigte gleichfalls, daß Benzoltrisulfonsäure vorlag.

0,1841 g gaben 0,1012 Na_2SO_4 ; entsprechend 17,82 Proz. Na.
Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_3$: 17,99 Proz.

¹⁾ Am. chem. Journ. 9, 339 (1887).

5 g benzol-m-disulfonsaures Natron wurden wie beim vorigen Versuche, aber ohne Zusatz von Quecksilber behandelt. Das Natronsalz der Sulfonsäure wurde in drei Fraktionen von 1,52, 2,81 und 1,44, zusammen 5,77 g abgeschieden. Da alle Fraktionen das Aussehen des benzoltrisulfonsauren Natrons zeigten, wurde eine Durchschnittsprobe von 1,5 g in das Chlorid verwandelt. Die Ausbeute an Benzoltrisulfonchlorid vom Schmelzp. 183 bis 184° betrug 0,84 g, oder 57,6 Proz. der berechneten Menge.

5 g benzol-p-disulfonsaures Natron wurden ebenso wie das Salz der Metasäure ohne Zusatz von Quecksilber verarbeitet. Insgesamt wurden 5,21 g benzoltrisulfonsaures Natron gewonnen.

- Fraktion I. 1,48 g gab 0,92 Benzoltrisulfonchlorid vom Schmelzp. 183—184°, d. i. 63,9 Proz. der ber. Ausbeute
„ II. 1,80 g gab 1,18 Benzoltrisulfonchlorid vom Schmelzp. 182—184°, d. i. 67,4 Proz. der ber. Ausbeute
„ III. 1,93 g gab 1,09 Benzoltrisulfonchlorid vom Schmelzp. 182—184°, d. i. 58,1 Proz. der ber. Ausbeute

Sulfonierung des Benzols bei Gegenwart von Alkalisulfat.

Benzoltrisulfosäure ist bisher nur mit Hilfe von Vitriolöl bei sehr hohen Temperaturen dargestellt worden.

Senhofer¹⁾ erhitzte Benzol mit Vitriolöl und Phosphorpentoxyd 5—6 Stunden auf 280—290°.

Jackson und Wing²⁾ erhitzten benzol-m-disulfonsaures Kali mit Vitriolöl über freier Flamme, bis keine Schwefelsäure mehr entwich.

Nun werden aber die Benzoldisulfonsäuren bei Gegenwart von Natriumsulfat schon durch konz. Schwefelsäure bei 250° in die Trisulfonsäure verwandelt, und es erschien daher möglich, die Trisulfonsäure auch aus Benzol direkt unter ähnlichen Bedingungen darzustellen. Es entstand dabei jedoch nur Metadisulfonsäure.

Die Dämpfe von 25 g siedendem Benzol wurden in ein auf 240—250° erhitztes Gemisch von 110 ccm konz.

¹⁾ Diese Annalen 174, 243 (1874).

²⁾ Am. chem. Journ. 9, 329 (1887).

Schwefelsäure und 37 g Natriumsulfat geleitet. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden waren 18 g absorbiert. Die Ausbeute an Natriumsalz betrug 56,2 g. 10 g des Salzes gaben 7,8 g Benzol-m-disulfonchlorid vom Schmelzp. $59-61^{\circ}$; d. i. 80,2 Proz. der berechneten Menge.

Offenbar wird durch das Wasser, welches bei der Einführung der ersten Sulfongruppen frei wird, die Säure zu stark verdünnt, um eine weitere Sulfonierung zu bewirken. Diese gelingt jedoch, wenn auch nur teilweise, wenn man statt Natriumsulfat Kaliumpyrosulfat zugibt.

Von einer Lösung von 32,6 g Kaliumpyrosulfat in 55 ccm konz. Schwefelsäure wurden bei $240-250^{\circ}$ die Dämpfe von 9 g Benzol aufgenommen. Das Gemisch der Kali- und Natronsalze der Sulfonsäuren wurden in drei Fraktionen von 9,6, 7,4 und 12,1 g, im ganzen 29,1 g, zerlegt.

5 g der ersten Fraktion gaben 3,7 g Benzoltrisulfonchlorid (Schmelzp. $181-183^{\circ}$, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 184°), entsprechend 76 Proz. der berechneten Menge.

5 g der zweiten Fraktion gaben 3,8 g Sulfonchlorid, welches bei $54-60^{\circ}$ schmolz, also ganz vorwiegend aus Benzol-m-disulfonchlorid bestand; ebenso wurden aus 5 g der letzten Fraktion 4,1 g Chlorid vom Schmelzpunkt $51-59^{\circ}$ gewonnen.

Nach annähernder Schätzung war also 1 Tl. Trisulfonsäure auf 3 Tle. Metadisulfonsäure entstanden.

Voraussichtlich wird sich die vollständige Überführung des Benzols unter den angegebenen Bedingungen ermöglichen lassen, wenn man die zur Bindung des entstehenden Wassers nötige Menge Schwefelsäureanhydrid zusetzt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Beim Sulfonieren von Benzol durch reine konz. Schwefelsäure bei $240-250^{\circ}$ entsteht fast nur Metadisulfonsäure; daneben treten kleine Mengen der Para-

disulfonsäure auf, bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen bis zu 1 Proz. der Gesamtmenge.

Wird der Schwefelsäure eine geringe Menge Quecksilber zugesetzt, so entstehen Meta- und Paradisulfonsäure im Verhältnis 2:1. Zusatz von Eisenvitriol wirkt ähnlich, nur weit schwächer, bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen wurden etwa 10 Proz. der Gesamtausbeute an Parasäure erhalten.

Benzol-m- und -p-disulfonsäure lassen sich in Gestalt ihrer Natronsalze leicht trennen, da das Salz der Parasäure in einer konzentrierten Lösung des Salzes der Metasäure so gut wie unlöslich ist.

Freie Benzol-m- und -p-disulfonsäure gehen beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und wenig Quecksilber als Katalysator auf $240\text{--}250^\circ$ bis zur Erreichung eines Gleichgewichts ineinander über, welches bei rund 1 Tl. Parasäure auf 2 Tle. Metasäure liegt.

Bei Abwesenheit von Quecksilber findet die Umwandlung gleichfalls, aber äußerst langsam statt.

Sowohl benzol-m- als auch -p-disulfonsaures Natron geben, mit reiner konz. Schwefelsäure auf $240\text{--}250^\circ$ erhitzt, 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure.

Benzol wird durch konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Kaliumpyrosulfat schon bei $240\text{--}250^\circ$ teilweise in Benzoltrisulfonsäure übergeführt.