

### 323. A. F. Holleman und P. Caland: Quantitative Untersuchungen über die Sulfonierung des Toluols.

[Unter Mitwirkung der HHrn. T. van der Linden und J. P. Wibaut.]

(Eingegangen am 27. Juli 1911.)

Die Sulfonierung des Toluols ist ein Prozeß, der technisch wichtig ist; obwohl daher anzunehmen ist, daß die Technik richtige oder wenigstens annähernd richtige Daten besitzt über das Verhältnis, in welchem die isomeren Toluol-monosulfosäuren sich bilden, ist über diesen Punkt aus der chemischen Literatur keine klare Einsicht zu gewinnen. Erstens laufen die Angaben über die Mengen *ortho*- und *para*-Säure, die gleichzeitig entstehen, sehr weit aus einander. Zweitens ist wiederholt die Frage gestellt und experimentell behandelt, ob bei dieser Sulfonierung auch die *meta*-Sulfosäure entsteht, welche Frage bald zustimmend, bald verneinend beantwortet wurde, bis schließlich aus dem Verhalten der Toluolmonosulfosäuren bei weiterer Sulfonierung wenigstens die Wahrscheinlichkeit hergeleitet werden konnte, daß auch die *meta*-Verbindung im rohen Sulfonierungsprodukt des Toluols anwesend ist. Betreffs einer mehr ausführlichen Literaturübersicht sei auf mein Werk »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern«, S. 98 ff., hingewiesen.

Es war daher keineswegs überflüssig, genauer zu untersuchen, in welchem Verhältnis die isomeren Toluolmonosulfosäuren bei der Sulfonierung von Toluol sich bilden. Wenn man die Ursachen studiert, weshalb bis jetzt so auseinander laufende Resultate erhalten sind, so konstatiert man leicht:

1. daß die Umstände, unter welchen die Sulfonierung geschah, bei früheren Untersuchungen fast niemals scharf angegeben sind, und es doch zu erwarten war, daß sie großen Einfluß auf das Resultat haben werden;

2. daß eine brauchbare Methode zur quantitativen Analyse eines Gemenges der drei Toluolmonosulfosäuren nicht existiert.

In der hierunter mitgeteilten Untersuchung ist auf diese Punkte gehörig geachtet.

#### 1. Darstellung der Toluol-monosulfosäuren in reinem Zustand.

Wenn man Toluol nach der von Lange<sup>1)</sup> beschriebenen Methode sulfoniert, wird bereits eine rohe Trennung der *o*- und *p*-Toluolsulfosäure dadurch erreicht, daß man zum Sulfonierungsgemisch nach Ablauf der Reaktion eine bestimmte Menge Wasser hinzufügt. Hier-

<sup>1)</sup> Friedländer III, 905.

durch krystallisiert die *p*-Säure größtenteils aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man die *o*-Säure rein mittels ihres Bariumsalzes. Dieses ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (in 26 Teilen), während das Bariumsalz der *p*-Säure in 4.8 Teilen löslich ist. Bei der fraktionierten Krystallisation hat man außerdem noch ein ausgezeichnetes Merkmal zur Beurteilung der Reinheit in der mikroskopischen Betrachtung der Krystallisation; denn während das *o*-Salz in Körnern krystallisiert, bildet das *p*-Salz sehr lange, feine Nadeln. Es wurde dabei so verfahren, daß ein Tropfen der Mutterlauge auf einem Objektglas verdunstet wurde; zeigten sich noch Nadeln, so wurde das gewonnene Salz wiederum umkrystallisiert. Schließlich wurden ca. 5 g des Salzes in Kaliumsalz umgewandelt und dies in Sulfochlorid; durch dessen Erstarrungspunkt (+10.0°) wurde dann die Reinheit des Salzes festgestellt.

Für die Gewinnung der *p*-Toluol-sulfosäure geht man am besten vom entsprechenden Sulfochlorid aus, das jetzt billig zu haben ist. Die Firma E. de Haen lieferte mir ein Präparat mit dem Erstarrungspunkt +65.4°, welches nach Destillation an der Wasserstrahl-Luftpumpe bei 66.1° erstarrte, während das ganz reine *p*-Sulfochlorid bei 66.7° erstarrt. Durch Kochen mit Wasser am Rückflußkühler geht das Sulfochlorid leicht in die Säure über; die gleichzeitig gebildete Salzsäure konnte durch einige Male wiederholtes Eindampfen der Flüssigkeit entfernt werden. Es blieb so eine Krystallmasse zurück, welche scharf abgesogen und mit wenig Wasser nachgewaschen wurde; durch Titrieren fand man ihren Gehalt an Säure zu 95 %. Sie war aber noch nicht ganz frei von Isomeren; denn wieder in Sulfochlorid umgewandelt, erstarrte dies bei 66.0°.

Man kann die *p*-Toluolsulfosäure aber durch häufiges Umkrystallisieren des Bariumsalzes aus dem rohen Sulfonierungsprodukt ganz rein gewinnen, jedoch ist dies etwas umständlich, da das Bariumsalz der *o*-Säure ziemlich schwer ganz zu entfernen ist. Am besten geht das so, daß man die durch Eindampfen erhaltene, verfilzte Krystallmasse mit kaltem Wasser digeriert, wobei das langsam in Lösung gehende *o*-Salz zurückbleibt.

Die *m*-Toluol-sulfosäure wurde durch Oxydation von *m*-Thioresol dargestellt, welches letztere nach der vorzüglichen Methode von Bourgeois<sup>1)</sup> gewonnen wurde. Es wurde die berechnete Menge Permanganat in 5-prozentiger Lösung angewandt und die Entfärbung durch Erhitzen auf dem Wasserbad herbeigeführt. Die alkalische Flüssigkeit wurde neutralisiert, vom Braunstein abfiltriert, eingedampft

<sup>1)</sup> R. 18, 447 [1899].

und der Rückstand in Sulfochlorid verwandelt, welches im Vakuum destilliert wurde. Die Ausbeute an dem so erhaltenen Präparat betrug 70 % der theoretischen (berechnet auf Thiokresol). Das Sulfochlorid erstarrte bei 11.7°, das daraus dargestellte Amid schmolz im Capillarröhrchen bei 108°.

## 2. Ternäre Schmelzfigur der drei isomeren Toluolsulfochloride.

Polak<sup>1)</sup> hat gelegentlich seiner Untersuchung über die weitere Sulfonierung der Benzolsulfosäure eine sehr bequeme Methode ausgearbeitet, um die Benzoldisulfosäuren in ihre Chloride umzuwandeln. Diese Methode konnte hier auch fast unverändert angewandt werden; auch benutzten wir dieselbe bei der quantitativen Umwandlung der Sulfonierungsprodukte des Toluols in ihre Sulfochloride; denn nach Polaks Beispiel war auch hier die Anwendung der Schmelzfigur der Sulfochloride die geeignetste Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung des Sulfonierungsproduktes von Toluol. Nur war hier die Sache etwas komplizierter als bei Polaks Untersuchung, weil sich bald herausstellte, daß wir es hier mit einer ternären Mischung zu tun hatten. Wir konnten dabei ganz nach der Methode van der Lindens arbeiten, wie ich dieselbe für die Analyse von Mischungen der drei Nitraniline<sup>2)</sup> beschrieben habe.

Für die jetzige Untersuchung genügte es, die binäre Schmelzkurve *o*- + *p*-Toluolsulfochlorid und die eutektische Kurve, welche das binäre Eutektikum *ortho-para* mit dem ternären Eutektikum verbindet, zu bestimmen.

Tabelle I. Erstarrungspunkte von Gemischen von *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid.

| % <i>p</i> | Anfangs-<br>Erstarrungs-<br>punkt | End-<br>Erstarrungs-<br>punkt | % <i>p</i> | Anfangs-<br>Erstarrungs-<br>punkt | End-<br>Erstarrungs-<br>punkt |
|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 100        | 66.7°                             | —                             | 44.2       | 33.2°                             | —                             |
| 91.5       | 62.7°                             | —                             | 39.6       | 29.1°                             | +1.0°                         |
| 81.5       | 57.8°                             | —                             | 22.7       | —                                 | 1.0°                          |
| 70.4       | 51.8°                             | —                             | 17.2       | —                                 | 1.0°                          |
| 64.2       | 48.4°                             | —                             | 16.5       | —                                 | 1.0°                          |
| 60.3       | 45.8°                             | —                             | 11.3       | 3.6°                              | 1.0°                          |
| 54.3       | 41.6°                             | —                             | 0          | 10.0°                             | —                             |
| 48.9       | 37.5°                             | —                             |            |                                   |                               |

<sup>1)</sup> R. 29, 416 [1910].

<sup>2)</sup> B. 44, 704 [1911]; siehe auch Holleman, Die direkte Einführung usw., S. 500.

Für die Bestimmung der genannten eutektischen Kurve wurden ternäre Gemische der Toluolsulfochloride dargestellt, aus welchen beim Anfangserstarrungspunkt die *para*-Verbindung auskristallisierte. In untenstehender Tabelle sind die zweiten Erstarrungspunkte zusammengestellt, wobei die Prozentzahlen für die *ortho*- und *meta*-Verbindungen auf die Summe  $o + m = 100$  bezogen sind (siehe B. 44, 708 [1911]).

Tabelle II.

| % <i>o</i> | % <i>m</i> | 2. Erstarrungspunkt |
|------------|------------|---------------------|
| 100        | —          | +1.0°               |
| 93.2       | 6.8        | -1.6°               |
| 85.9       | 14.1       | -4.2°               |
| 78.5       | 21.5       | -6.8°               |

Die eutektische Kurve hat also einen ziemlich flachen Verlauf, da 1° im Mittel 2.7 % *meta*-Verbindung entspricht, wogegen 1° auf der binären Kurve an der *para*-Seite im Mittel etwa 2 % *ortho* ergibt. Auch in diesem Fall, wie bei den Nitranilinen, sind die ternären Schmelzflächen von annähernd idealer Form. Denn erstens fallen die binären Schmelzkurven *para-ortho* und *para-meta* nahezu zusammen, wenn sie graphisch im selben Koordinatensystem dargestellt werden: ein Gemisch von 66.6 % *p*-Sulfochlorid mit 33.4 % des *m*-Isomeren hatte einen Anfangserstarrungspunkt von 49.1°, während dieser Punkt bei einem Gemisch von *p*- und *o*-Chlorid im selben Verhältnis bei 49.7° lag. Außerdem wurden noch zwei andere Gemische gemacht, welche nebst *p*-Chlorid als Hauptmasse die beiden anderen Isomeren enthielten und ihre Anfangserstarrungspunkte bestimmt:

Tabelle III.

| <i>p</i> | <i>m</i> | <i>o</i> | Anfangs-Erstarrungspunkt |       |
|----------|----------|----------|--------------------------|-------|
|          |          |          | ber.                     | gef.  |
| 67.3     | 11.9     | 20.8     | 50.1°                    | 49.8° |
| 56.0     | 26.7     | 17.3     | 42.8°                    | 42.6° |

Die berechneten Erstarrungspunkte sind der Schmelzkurve *ortho-para* entnommen, wobei angenommen wurde, daß die Summe  $o + m$  dieselbe Depression veranlaßt, als eine dieser Summe gleiche Prozentmenge *ortho*.

## Sulfonierungen mit Schwefelsäure.

Bei diesen Versuchen wurde variiert: 1. die Temperatur; 2. die Konzentration der Säure; 3. die Menge der Säure.

Es wurde immer in folgender Weise gearbeitet: Das Toluol befand sich in einem zylindrischen Gefäß, welches in einem Wasserbade auf konstanter Temperatur gehalten wurde; ein Thermometer befand sich im Toluol. Unter kräftigem mechanischem Rühren tropfte die Säure langsam hinein. Die Einwirkung wurde beendet, wenn entweder alles Toluol in Lösung gegangen war oder die Toluolschicht nicht mehr abnahm. Bei der Sulfonierung bei 0° kühlte man erst die Schwefelsäure und das Toluol gesondert auf 0° ab, goß sie dann zusammen und stellte die Flasche darauf in eine geräumige weithalsige Flasche, welche mit Eis angefüllt wurde, wobei die kleine Flasche mit Korken gut festgeklemmt wurde. Alsdann wurde auf der Maschine etwa 7 Stunden geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Wasser ausgegossen, mit Bariumcarbonat neutralisiert, der Bariumniederschlag erschöpfend ausgekocht, zu der Lösung des Bariumsalzes eine solche von Kaliumsulfat gefügt und die Lösung der Kaliumsalze zur Trockne eingedampft. Nach den Angaben Polaks (l. c.) wurde das scharf getrocknete Salz mit  $\frac{2}{3}$  seines Gewichtes an Phosphorpentachlorid versetzt, und bei Anwendung von etwa 20 g Salz sofort 4 ccm Phosphoroxychlorid zugegeben. Die Masse wird und bleibt dadurch breiig, auch wenn die jetzt sofort eintretende Reaktion beendet ist, was durch Erhitzen auf 130—140° während etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden vollständig erreicht wird. Das abdestillierte Phosphoroxychlorid löste sich vollständig beim vorsichtigen Einbringen in Eiswasser, enthielt also keine Sulfochloride. Alsdann wird das Reaktionsprodukt langsam in viel Eiswasser gebracht, gut durchgeschüttelt und nach Zersetzung der Phosphorchloride in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und schließlich das Gemisch der Sulfochloride an der Wasserstrahl-Luftpumpe destilliert. Es bleibt nur eine sehr geringe Menge kohligter Substanz zurück; das Destillat ist wasserhell.

Vom so gewonnenen reinen Gemisch der Sulfochloride wird die Zusammensetzung durch Bestimmung des ersten und des zweiten Erstarrungspunktes festgestellt. Die Tabelle III zeigt bereits, daß man in dieser Weise mit genügender Genauigkeit die Zusammensetzung solcher Gemische bestimmen kann. Dies wurde noch erhärtet durch die Analyse von zwei binären Gemischen, aus den Kaliumsalzen der *o*- und *p*-Toluolsulfosäure bestehend, welche ganz wie oben beschrieben, behandelt wurden:

Tabelle IV.

| Gehalt an <i>p</i> -Sulfochlorid |           | Anfangs-<br>erstarrungspunkt |
|----------------------------------|-----------|------------------------------|
| Gef.<br>%                        | Ber.<br>% |                              |
| 65.0                             | 65.5      | 48.8°                        |
| 53.6                             | 54.2      | 41.1°                        |

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle V zusammengefaßt. Das Verhältnis der Anzahl Moleküle Toluol, Schwefelsäure und Wasser aus Kolonne 3 gibt den Endzustand der homogenen sauren Schicht an.

Tabelle V.

| Nr. | Temp. | Konz.<br>der<br>Säure<br>% | $C_7H_8$ :Säure<br>g | $C_7H_8$ : $H_2SO_4$ : $H_2O$<br>Mol. | Verhältnis der Isomeren<br>in % |          |          | Be-<br>stimmt<br>von |          |
|-----|-------|----------------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------|----------|----------------------|----------|
|     |       |                            |                      |                                       | <i>p</i>                        | <i>m</i> | <i>o</i> |                      |          |
| 1   | 0°    | 96                         | 1:2                  | —                                     | 56.4                            | 4.1      | 39.5     | C                    |          |
| 2   |       | 100                        | 1:2                  | —                                     | 57.6                            | 3.7      | 39.7     | C                    |          |
| 2a  |       |                            |                      |                                       | 57.3                            | 3.7      | 40.0     | C                    |          |
| 3   |       | 96                         | 1:6                  | 1:4.41:2.22                           | —                               | 51.9     | 2.6      | 45.5                 | C        |
| 3a  |       |                            |                      |                                       |                                 | 52.3     | 2.5      | 45.2                 | C        |
| 3b  | 53.8  |                            |                      |                                       |                                 | 4.3      | 41.9     | v. d. L.             |          |
| 4   | 100   | 1:6                        | 1:4.61:1.0           | —                                     | 53.5                            | 3.8      | 42.7     | C                    |          |
| 5   |       |                            |                      |                                       | 41.3                            | 7.5      | 51.2     | v. d. L.             |          |
| 5a  |       |                            |                      |                                       | 41.5                            | 6.8      | 51.7     | W                    |          |
| 6   | 35°   | 96                         | 1:2                  | —                                     | 66.9                            | 3.9      | 29.2     | C                    |          |
| 7   |       | 100                        | 1:2                  | —                                     | 66.6                            | 4.1      | 29.3     | C                    |          |
| 7a  |       |                            |                      |                                       | 66.4                            | 4.1      | 29.5     | C                    |          |
| 8   |       | 96                         | 1:6                  | 1:4.41:2.22                           | —                               | 61.5     | 5.1      | 33.4                 | C        |
| 8a  |       |                            |                      |                                       |                                 | 61.4     | 5.3      | 33.3                 | C        |
| 8b  |       |                            |                      |                                       |                                 | 61.9     | —        | —                    | W        |
| 9   |       | 100                        | 1:6                  | 1:4.61:1.0                            | —                               | 62.0     | 6.1      | 31.9                 | C        |
| 9a  |       |                            |                      |                                       |                                 | 62.0     | 5.8      | 31.7                 | C        |
| 10  |       | 95                         | 1:41.5               | 1:35.6:13.8                           | —                               | 63.1     | 6.3      | 30.6                 | v. d. L. |
| 11  |       | 75°                        | 96                   | 1:1                                   | —                               | 75.4     | 6.3      | 18.3                 | C        |
| 11a | 74.8  |                            |                      |                                       |                                 | 6.4      | 18.8     | C                    |          |
| 12  | 100   |                            | 1:1                  | —                                     | 74.7                            | 6.3      | 19.0     | C                    |          |
| 12a |       |                            |                      |                                       | 74.8                            | 5.1      | 20.1     | C                    |          |
| 13  |       |                            |                      |                                       | 74.1                            | —        | —        | W                    |          |
| 14  | 96    |                            | 1:6.4                | 1:4.75:2.30                           | —                               | 72.8     | 7.0      | 20.2                 | C        |
| 15  | 100   |                            | 1:6                  | 1:4.66:2.29                           | —                               | 72.1     | 7.9      | 20.0                 | C        |
| 16  | 94    | 1:41.5                     | 1:35.6:13.8          | —                                     | 78.5                            | 6.2      | 15.3     | v. d. L.             |          |
| 17  | 100°  | 95                         | 1:2                  | —                                     | 77.3                            | —        | —        | W                    |          |
| 18  |       | 95                         | 1:6                  | 1:4.66:2.29                           | 72.7                            | —        | —        | W                    |          |
| 19  |       | 96                         | 1:6                  | 1:4.66:2.29                           | 72.5                            | 10.1     | 17.4     | C                    |          |
| 20  |       | 91.4                       | 1:8                  | —                                     | 73.6                            | 9.6      | 16.8     | C                    |          |
| 21  |       | 84                         | 1:8                  | —                                     | 76.0                            | 7.8      | 16.2     | C                    |          |
| 22  |       | 96                         | 1:41.5               | 1:37.4:8.5                            | —                               | 81.7     | 14.4     | 3.9                  | W        |

C = Caland; v. d. L. = van der Linden; W = Wibaut.

## Analytische Belege zu Tabelle V.

Versuch 1. Anfangserstarrungspunkt 43.1°. Bei gewöhnlicher Temperatur war das Gemisch der Sulfochloride noch stark mit Öl durchsetzt. Es wurde vom auskristallisierten *p*-Toluolsulfochlorid abgesogen; das Öl zeigte den zweiten Erstarrungspunkt  $-2.5^{\circ}$ , entsprechend 9.3 % *m* (Tabelle II) im Gemisch von *o* + *m* (Summe = 100 genommen), das neben dem *p*-Isomeren anwesend ist. Da das ursprüngliche Sulfochloridgemisch aber 56.4 % *p*, also 43.6 % *o* + *m* enthält, wird der *m*-Gehalt desselben  $9.3 \times 43.6 : 100 = 4.1$  %.

Versuch 2. Anfangserstarrungspunkt 43.9°. Das abgesogene Öl hatte den zweiten Erstarrungspunkt von  $-2.3^{\circ}$ . Berechnung des *m*-Gehaltes wie bei Versuch 1.

|             |                  |        |                                   |                |
|-------------|------------------|--------|-----------------------------------|----------------|
| Versuch 2a. | Anfangserstarrp. | 43.7°; | zweiter Erstarrp. d. abgesog. Öls | $-2.3^{\circ}$ |
| » 3         | »                | 39.8°; | » » » »                           | $-1.1^{\circ}$ |
| » 3a        | »                | 40.1°; | » » » »                           | $-1.0^{\circ}$ |
| » 3b        | »                | 41.2°; | » » » »                           | $-2.5^{\circ}$ |
| » 4         | »                | 41.0°; | » » » »                           | $-2.1^{\circ}$ |
| » 5         | »                | 30.6°; | » » » »                           | $-3.7^{\circ}$ |
| » 5a        | »                | 30.8°; | » » » »                           | $-3.4^{\circ}$ |
| » 6         | »                | 49.9°; | » » » »                           | $-3.4^{\circ}$ |
| » 7         | »                | 49.7°; | » » » »                           | $-3.6^{\circ}$ |
| » 7a        | »                | 49.6°; | » » » »                           | $-3.5^{\circ}$ |
| » 8         | »                | 46.5°; | » » » »                           | $-3.9^{\circ}$ |
| » 8a        | »                | 46.6°; | » » » »                           | $-4.1^{\circ}$ |
| » 8b        | »                | 47.0°; | » » » »                           | $-4.0^{\circ}$ |
| » 9         | »                | 46.9°; | » » » »                           | $-4.9^{\circ}$ |
| » 9a        | »                | 46.9°; | » » » »                           | $-4.7^{\circ}$ |

In den Versuchen 9 und 9a wurde kontrolliert, ob die Zeitdauer der Einwirkung von Schwefelsäure einen Einfluß auf das Resultat hat. Dazu wurde in Versuch 9 die Hälfte des Reaktionsgemisches nach einer halben Stunde (als das Toluol schon größtenteils in Lösung gegangen war) in Wasser ausgegossen, die andere Hälfte noch  $4\frac{1}{2}$  Stunden lang unter kräftigem mechanischem Rühren auf  $35^{\circ}$  gehalten und erst dann in Wasser gegossen. Wie man sieht, sind die Resultate identisch, es verschiebt sich also das Verhältnis der Isomeren nicht durch die längere Fortsetzung des Versuchs. Wir kommen hierauf später noch zurück.

Versuch 10. Anfangserstarrp. 47.6°; zweiter Erstarrp. d. abgesog. Öls  $-4.8^{\circ}$   
 » 11 » 54.5°; » » » » »  $-8.5^{\circ}$   
 » 11a » 54.2°; » » » » »  $-8.2^{\circ}$   
 » 12 » 54.1°; das abgesogene Öl hatte den Anfangserstarrungspunkt von  $46.6^{\circ}$ , enthielt also noch 61.5 % *p*-Chlorid. Von diesem Öl wurden 4.8870 g gemischt mit 0.5174 g reinem *o*-Chlorid, so daß letztere Mischung 2.3988 g *o* + *m*-Chlorid enthielt. Der zweite Erstarrungspunkt dieser Mischung lag bei  $-6.1^{\circ}$ ; sie enthielt demnach 19.5 % *m*-Chlorid = 0.4678 g. Dies macht von den 1.8814 g *o* + *m*, die in den 4.8870 g Öl enthalten sind, 24.9 %. Im Sulfonierungsprodukt muß deshalb  $\frac{24.9 \times 25.3}{100}$

= 6.3% *m*-Verbindung anwesend sein, da sein *p*-Gehalt 74.7%, sein Gehalt an *o* + *m* also 25.3% beträgt.

Versuch 12a. Anfangserstarrungspunkt 54.2°; das abgesogene Öl hatte einen Anfangserstarrungspunkt von 48.4°. Zu 6.6666 g von diesem Öl gefügt 0.5268 g *o*-Chlorid. Diese Mischung hatte einen zweiten Erstarrungspunkt von -5.1°.

Versuch 13. Anfangserstarrungspunkt 53.8°; 53.7°.

Versuch 14. Anfangserstarrungspunkt 53.1°; Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 30.1°. Hiervon abgewogen 2.0530 g; zugefügt 0.5954 g *o*-Chlorid. Zweiter Erstarrungspunkt dieser Mischung -5.2°.

Versuch 15. Anfangserstarrungspunkt 52.7°; zweiter Erstarrungspunkt des abgesogenen Öls -9.2°.

Versuch 16. Anfangserstarrungspunkt 56.2°. Abgewogen vom Gemisch der Sulfochloride 0.577 g und dies gemischt mit 1.046 g reinem *o*-Chlorid. Der zweite Erstarrungspunkt dieser letzten Mischung lag bei -0.2°, einem Gehalt von 3.1% an *m*-Chlorid (*o* + *m* = 100) entsprechend oder 0.036 g. Diese müssen sich auch in den 0.577 g des ursprünglichen Gemisches vorfinden haben, dessen Gehalt an *meta*-Verbindung daher 6.2% beträgt.

Versuch 17. Anfangserstarrungspunkt 55.6°; 55.4°.

» 18. » 53.0°; 53.1°; 53.0°.

» 19. » 52.9°; Anfangserstarrungspunkt

des abgesogenen Öls 29.1°; davon abgewogen 2.2871 g; zugefügt 0.8705 g *o*-Chlorid. Zweiter Erstarrungspunkt dieser Mischung -7.7°.

Versuch 20. Anfangserstarrungspunkt 53.5°; zweiter Erstarrungspunkt des abgesogenen Öls -8.5°.

Versuch 21. Anfangserstarrungspunkt 54.8°; zweiter Erstarrungspunkt des abgesogenen Öls -9.8°.

Versuch 22. Anfangserstarrungspunkt 57.9°; Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 47.8°; hiervon abgewogen 0.880 g; zugefügt 1.0736 g *o*-Chlorid. Zweiter Erstarrungspunkt dieser Mischung -5.6°.

Folgende allgemeine Bemerkungen zu diesen Versuchen sind hier noch zu machen: 1. Die Dauer der Sulfonierungen betrug immer im ganzen 2-3 Stunden, wobei das Zuließen der Säure in etwa 1/2 Stunde stattfand; bei 0° wurde aber 7 Stunden lang geschüttelt. 2. Um Öl absaugen zu können, mußte man oft die Mischung in einen Trockenschrank von etwa 40° stellen und dann rasch auf einem vorgewärmten Trichter absaugen.

### Besprechung der Versuche aus Tabelle V.

Den Einfluß der Temperatur auf das Mengenverhältnis der Isomeren tritt ganz deutlich hervor; der Gehalt an *p*- und *m*-Toluolsulfosäure steigt an; der Gehalt der *ortho*-Säure sinkt bei steigender Temperatur; bei 75° ist etwa das Maximum an *para*-Säure erreicht, denn bei 100° ist das Verhältnis der Isomeren nicht wesentlich verschieden von dem bei 75°. Da letztere Temperatur willkürlich ge-

wählt wurde, ist es nicht ausgeschlossen, daß bereits bei einer etwas niedrigeren Temperatur dieselben Zahlen sich einstellen würden. Über 100° sind wir bei diesen Versuchen nicht gegangen, weil die Bildung von Disulfosäuren dabei zu befürchten war, wofür in den vorliegenden Versuchen bereits Andeutungen vorliegen (s. S. 2513).

Ein Einfluß der Konzentration der Säure existiert nicht. Innerhalb der Versuchsfehler stimmen die Versuche, welche mit 100-prozentiger und mit 96-prozentiger Säure angestellt sind, überein. Bei 100° wurde sogar noch weiter mit der Konzentration heruntergegangen (Versuche 20 und 21), ohne daß ein wesentlicher Einfluß hervortrat.

Dagegen zeigt sich der Einfluß von der Menge der Säure ganz deutlich. Wenn die Gewichtsverhältnisse von Toluol und Säure 1:1 oder 1:2 gewählt werden, wird selbstverständlich nicht alles Toluol sulfoniert. Hier findet also am Schluß des Versuches die Sulfonierung mit der minimalen Konzentration statt, womit überhaupt noch Sulfonierung möglich ist. Ob hierbei anfänglich Säure von 100% oder von 96% benutzt wurde, ändert hieran nichts, da im ersten Falle die Sulfonierung nur etwas weiter geht. Wir fanden bei 100° bei Anwendung von Säure von 96% die Endkonzentration von Schwefelsäure + Wasser zu 18.8% Wasser, bei Anwendung von 100-prozentiger Säure zu 19.6% Wasser, im Mittel also etwa zu 1 Mol Wasser auf 0.83 Mol Schwefelsäure. Bei Anwendung von 6 Gew.-Teilen Säure auf 1 Gew.-Teil Toluol löste sich alles Toluol auf, ausgenommen bei 0°, da hier der Sulfonierungsprozeß so verlangsamt war, daß sogar nach 7-stündigem Schütteln noch nicht alles Toluol verschwunden war. Es stellt sich nun ganz deutlich heraus, daß bei Anwendung von weniger Schwefelsäure der Prozentgehalt an *para*-Säure einige Prozente höher ist, als bei Anwendung von mehr Säure, und zwar ist dies bei allen Temperaturen der Fall.

Ganz auffallend ist der Einfluß von einem sehr großen Überschuß an Schwefelsäure, welcher bei 0° erheblich weniger *para*-Säure ergibt, bei 35° keinen Einfluß hat, bei 75° und 100° dagegen die Menge der *para*-Säure erhöht. Der scheinbar höhere Gehalt an *meta*-Verbindung in den Versuchen 5, 5a, 10 und 22 muß wohl einer beginnenden Bildung von Disulfosäure zugeschrieben werden, da dieselbe bei der hier befolgten Bestimmungsmethode als *meta*-Säure gefunden wird (s. S. 2513).

Es scheint daher, daß der die *ortho*-Bildung beschleunigende Einfluß der großen Menge Schwefelsäure durch die höhere Temperatur kompensiert, ja sogar überkompensiert werden kann. Es läßt sich

zwar mutmaßen, daß genannter Einfluß in einer Bindung von Wasser besteht, jedoch läßt sich hierüber vorläufig nichts genaues aussagen. Wie aus Tabelle V hervorgeht, handelt es sich aber immer nur um eine Variation des *para*-Gehaltes von nur wenigen Prozenten (vergleiche auch die Versuche 19, 20 und 21); nur bei 0° um mehr als 10 %.

Für die Bildung von mehr *para*-Säure bei 75° und 100° kann auch teilweise der Umstand herangezogen werden, daß die *ortho*-Säure rascher in die *para*-Säure übergeht als umgekehrt (S. 2518 ff.).

Näherer Beweis für die Anwesenheit von *meta*-Toluolsulfosäure im Sulfonierungsprodukt von Toluol.

Wiewohl in obenstehenden Untersuchungen die Menge der *meta*-Säure im Sulfonierungsprodukt mittels des zweiten Erstarrungspunktes quantitativ bestimmt wurde, so muß doch bemerkt werden, daß der in dieser Weise geführte Nachweis, daß genanntes Produkt wirklich die *meta*-Säure enthält, nur dann einwurfsfrei ist, wenn das Gemisch der Sulfochloride, dessen zweiter Erstarrungspunkt bestimmt wird, völlig frei von anderen Substanzen als den drei Isomeren ist, da alle Verunreinigungen genannten Punkt herunterdrücken und daher als *meta*-Verbindung bestimmt werden. Wir haben es uns daher obliegen lassen, einerseits zu beweisen, daß das Gemisch der Sulfochloride in der Tat keine Fremdstoffe enthält, und andererseits aus genanntem Gemisch die *meta*-Säure zu isolieren, was bisher noch nicht mit Sicherheit gelungen war.

Als Fremdstoffe, die sich bei den Sulfochloriden vorfinden können, kommen in Betracht:

1. Phosphorverbindungen durch unvollständige Zersetzung der Phosphorchloride im Sulfochloridgemisch zurückgeblieben. Wir haben einige dieser Gemische mit verdünnter Kalilauge zersetzt und die erhaltene Lösung in üblicher Weise mit Molybdänflüssigkeit geprüft. Die Reaktion auf Phosphorsäure fiel immer negativ aus. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß man zur sicheren Zersetzung der Phosphorchloride ziemlich viel Eiswasser anwenden muß. Die Sulfochloride selbst sind sehr unempfindlich gegen Eiswasser; sogar nach mehrstündigem Stehen damit hatte sich der Anfangserstarrungspunkt eines Gemisches derselben nicht geändert.

2. Disulfosäuren. Die Sulfonierung des Toluols über die Bildung von Monosulfosäuren hinaus war am ehesten zu erwarten bei den Versuchen, in welchen ein sehr großer Überschuß an Schwefelsäure angewandt wurde. Wie aus folgenden Chlorbestimmungen hervorgeht, enthielt das Gemisch der Sulfochloride bei diesen ungünstig-

sten Bedingungen in der Tat geringe Mengen Disulfochloride. Im Gemisch der Sulfochloride wurde das Chlor bestimmt durch Verseifung mittels alkoholischen Kalis und Titrierung des Chlorions nach Volhard.

Das Gemisch der Sulfochloride von Versuchen 5 und 22 gab folgendes Resultat:

Versuch 5: Abgewogen 0.2920 g des abgesogenen Öles; Ag-Lösung: 15.48 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. = 0.0549 g Cl oder 18.8 %.

Versuch 22: Abgewogen 0.5298 g des abgesogenen Öles; Ag-Lösung: 34.09 ccm 0.1071-n.; zurücktitriert mit 8.19 ccm 0.1025-n. Rhodanlösung.

Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.8.

Die 0.2% Cl zu viel entsprechen etwa 3.4% Disulfosäure, was auch in dem viel höheren *meta*-Gehalt zum Ausdruck kommt.

Bei den übrigen Versuchen dürfte also der Gehalt an Disulfosäuren minimal sein; siehe übrigens auch die Chlorbestimmungen bei den Versuchen 25, 27, 29, 35, 39.

3. Benzol- oder Xylol-sulfosäuren, wenn das zur Sulfonierung verwendete Toluol nicht völlig frei von Benzol oder Xylol war. Bemerkt muß zunächst werden, daß das Toluol, welches zu vorstehenden Versuchen verwendet wurde, sorgfältig aus einer großen Menge fraktioniert wurde und innerhalb 0.2° überdestillierte. Wir haben aber auch Toluol dargestellt aus ganz reinem, bei 45° schmelzendem *p*-Toluidin, wie es bereits von van der Laan<sup>1)</sup> ausgeführt war, nämlich durch Überführung in *p*-Tolylphenylhydrazin und Zersetzung desselben durch Kupfersulfatlösung. Das so gewonnene Toluol mußte also jedenfalls frei von Benzol und Xylol sein. Dieses Toluol wurde zur Sulfonierung bei Versuch 18 benutzt; da das Resultat ganz gleich war mit dem von Versuch 19, welcher mit nur rektifiziertem Toluol angestellt wurde, so folgt hieraus die Abwesenheit von Benzol und Xylol in letztgenanntem Produkt.

Es wurde nun aber auch noch die *m*-Toluolsulfosäure in der Form ihres Amids isoliert. Dazu bestimmten wir zuerst die Löslichkeitsverhältnisse der reinen Amide der drei Toluolsulfosäuren. Hierbei stellte sich heraus, daß das *m*-Amid in Wasser viel löslicher ist als die beiden anderen<sup>2)</sup>; bei 25° fanden wir:

|                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| <i>o</i> -Amid . . . . . | 1.624 g pro Liter Lösung |
| <i>m</i> - » . . . . .   | 7.812 » » » »            |
| <i>p</i> - » . . . . .   | 3.156 » » » »            |

<sup>1)</sup> R. 26, 6 [1907].

<sup>2)</sup> Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 100.

Weiter ist die Löslichkeit des *m*-Amids in Chloroform noch größer und weicht noch mehr von derjenigen der anderen Amide in diesem Lösungsmittel ab. Wir stellten nun ein Gemisch der drei Sulfamide dar, enthaltend 10 g *p*-Amid und je 2 g der zwei anderen. Dieses Gemisch digerierten wir zunächst mit soviel Wasser von ca. 25°, daß alles *m*-Amid in Lösung gehen konnte, und schüttelten die Lösung danach mit Chloroform einmal aus. Den Chloroform-Rückstand behandelten wir in gleicher Weise. Durch dreimalige Wiederholung dieser Operationen erhielten wir eine Krystallmasse, welche bei 104° schmolz; durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 107°, und diese Krystalle, gemischt mit reinem *m*-Sulfamid, schmolzen bei 108°. Es war also gelungen, das *m*-Amid rein aus dem Gemisch zu gewinnen.

Nun wurden 100 g Kaliumsalz, erhalten bei einer Sulfonierung von Toluol bei 100° (wobei der *meta*-Gehalt am größten ist) in Bearbeitung genommen. Das Salz wurde zunächst in Sulfochloride umgewandelt und hieraus, durch stufenweise Abkühlung der Schmelze, der größte Teil des *p*-Sulfochlorids entfernt. Wir bekamen so etwa 25 g eines Öls mit einem Erstarrungspunkt von  $\pm 30^\circ$ , welches also noch ca. 40% *p*-Chlorid enthielt. Da das ursprüngliche Gemisch der Sulfosäuren etwa 8% *m*-Säure enthält und dieses sich in den 25 g Sulfochloridöl angehäuft haben muß, so enthält dies also  $\pm 8$  g *m*-Sulfochlorid, also jedenfalls genug, um es zu isolieren, falls es überhaupt darin anwesend ist.

Die 25 g obiger Sulfochloride wandelten wir durch Behandlung mit konzentriertem Ammoniak in Sulfamide um. Zunächst geht alles in Lösung; durch Zufügen von Salzsäure werden die Sulfamide gefällt. Diese wurden mit 400 ccm kaltem Wasser die Nacht über in Berührung gelassen und dies noch einmal wiederholt. Die so erhaltene 800 ccm-Lösung wurden nun mit Chloroform ausgeschüttelt und weiter so wie oben verfahren. Der Schmelzpunkt der sukzessiven Krystallisationen erhöhte sich nach viermaliger Wiederholung auf 107° und änderte sich durch Umkrystallisieren aus Chloroform dann nicht mehr. Da auch die Mischprobe mit reinem *m*-Sulfamid keine Änderung des Schmelzpunktes herbeiführte, ist die Krystallisation als reines *m*-Toluolsulfamid zu betrachten. Wir glauben also, hiermit den endgültigen Beweis geführt zu haben, daß bei der Sulfonierung von Toluol auch die *m*-Sulfosäure entsteht.

Hieran möchte ich folgende Bemerkung knüpfen. Boeseken und Holleman<sup>1)</sup> haben die Ursache vom Vorkommen der zwei

<sup>1)</sup> Holleman, Die direkte Einführung etc., S. 475.

Substitutionstypen im monosubstituierten Benzol, nämlich das eine Mal nach *para-ortho*-Stellen, das andere Mal nach der *meta*-Stelle dadurch zu erklären versucht, daß der bereits vorhandene Substituent entweder die Geschwindigkeit der Substitution an dem konjugierten System der Doppelbindungen 1—4 beschleunigt oder verkleinert:



Im ersten Fall entstehen *para*- und *ortho*-Verbindungen; im zweiten Fall hauptsächlich die *meta*-Verbindung. Nun habe ich aber bewiesen<sup>1)</sup>, daß die Methylgruppe am schwächsten die Substitution nach *para-ortho*-Stellen beschleunigt, die Hydroxylgruppe am stärksten. Man darf daher erwarten, daß im Toluol auch noch Substitution nach der *meta*-Stelle stattfinden kann, da hier die Geschwindigkeit der Substitution nach dem *para-ortho*-Typus nicht so vorherrschend ist, daß nicht auch noch bestimmbare Mengen der *meta*-Verbindung sich gleichzeitig bilden können. Dagegen ist für Phenol zu erwarten, daß hier so gut wie ausschließlich die Substitution nach *para-ortho*-Stellen stattfinden wird, weil hier letztere ungleich viel geschwinder als nach der *meta*-Stelle verlaufen muß. Das Experiment hat diese Erwartungen in diesem Falle vollauf bestätigt, da in der Tat sowohl bei der Nitrierung als bei der Sulfonierung von Toluol einige Prozente *meta*-Verbindung entstehen, dies dagegen bei Phenol niemals gefunden wurde. So hat Obermiller<sup>2)</sup> vor kurzem wieder vergeblich nach der *meta*-Phenolsulfosäure im Sulfonierungsprodukt von Phenol gesucht.

#### Sulfonierung von Toluol mit Chlorsulfonsäure.

Hierbei wurde die berechnete Menge frisch destillierter Chlorsulfonsäure in sehr feinen Tröpfchen langsam zu Toluol getropft, welches auf  $-30^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$  oder  $+35^{\circ}$  gehalten wurde. Die Einwirkung ist namentlich im Anfang sehr heftig, so daß es schwierig ist, die Temperatur konstant zu halten. Da sich beim Ausgießen in Wasser ergab, daß direkt auch Sulfochlorid gebildet war, haben wir dieses Ausgießen unterlassen und zum Reaktionsgemisch sofort Phosphorpentachlorid gefügt und zwar so lange, bis eine neue Menge kein Aufbrausen von Salzsäuregas mehr verursachte. Dann erst gossen wir in Wasser aus und behandelten weiter, wie auf S. 2508 beschrieben worden ist. Es hatte kein Chlor den Kern substituiert, denn wenn das bei

<sup>1)</sup> Holleman, Die direkte Einführung etc. S. 466. <sup>2)</sup> A. 381, 114 [1911].

35° erhaltene Sulfonierungsprodukt in Sulfamide umgewandelt wurde, erwiesen sich diese bei der Beilsteinschen Probe absolut chlorfrei.

Nur der Chlorgehalt der Sulfochloride, die aus dem Reaktionsprodukt bei 35° gewonnen waren, stimmte mit dem berechneten Gehalt.

Versuch 23: Abgewogen 0.3298 g; Silberlösung 17.25 ccm  $\frac{1}{10}n = 0.0612$  g Cl oder 18.6%; ber. 18.6.

Dagegen enthielten die anderen Sulfochlorid-Gemische viel zu wenig Chlor; das bei 0° und -30° gewonnene Produkt 13.6 bezw. 12.3%. Wahrscheinlich muß dies der Bildung von Tolyldisulfon zugeschrieben werden; wir haben dies aber nicht näher untersucht.

Also kommt nur das bei 35° gewonnene Produkt zur Vergleichung mit den übrigen Sulfonierungen in Betracht, und zwar am ehesten mit Versuch 10, weil bei der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure ein eventueller Einfluß des Wassers ausgeschlossen ist und dieser bei einem sehr großen Überschuß von Schwefelsäure auch gering sein dürfte. Tabelle VI gibt die erhaltenen Resultate.

Tabelle VI.

| Nr. | Temp.   | Verhältnis der Isomeren |          |          | Sulfonierungs-<br>mittel | % Cl der<br>Sulfochloride |
|-----|---------|-------------------------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|
|     |         | <i>p</i>                | <i>m</i> | <i>o</i> |                          |                           |
| 10  | } 35° { | 63.1                    | 6.3      | 30.6     | Schwefelsäure            | 18.6; ber. 18.6           |
| 23  |         | 58.8                    | 3.8      | 37.5     | Chlorsulfonsäure         | 18.6                      |

Analytischer Beleg zu Versuch 23: Anfangserstarrungspunkt 44.7°. Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 35.2°, entsprechend 46.9% *para*. Von diesem Öl wurden 6.5696 g abgewogen, enthaltend also 3.0811 g *para* und 3.4885 g *ortho* + *meta*. Zufügt 0.9552 g *o*-Sulfochlorid; Summa 4.4437 g.

Dieses Gemisch hatte seinen zweiten Erstarrungspunkt bei -1.7°, woraus sich für den *meta*-Gehalt des Reaktionsproduktes 3.8% berechnet.

Obwohl also eine deutliche Differenz in den Resultaten der Versuche 10 und 23 besteht, bleibt doch der Gehalt an *para*-Säure vorherrschend; es läßt sich also auch durch Chlorsulfonsäure keine ansehnlich vermehrte Bildung der *ortho*-Säure erzwingen.

#### Einfluß von Salz-Zusätzen.

Holdermann<sup>1)</sup> hat bereits Toluol sulfoniert unter Zusatz von Mercurosulfat, doch konnte er dadurch keine Änderung im Verhältnis der Isomeren herbeiführen. Da dieser Forscher aber keine Kontroll-

<sup>1)</sup> B. 39, 1252 [1906]

bestimmung ohne Salzzusatz ausführte, keine Temperaturangabe machte und seine analytische Methode sehr mangelhaft war, so schien es notwendig, diesen Versuch von neuem anzustellen. Auch benutzte er Schwefelsäure mit 8% Anhydridgehalt, wodurch teilweise Bildung von Disulfosäure wahrscheinlich ist.

Wir arbeiteten unter Zusatz von Kalium-, Mercur- und Silbersulfat. Ersteres Salz wurde in einer Konzentration von 1 Tl. auf 5 Gewichtsteile Schwefelsäure von 96% angewandt. Die beiden anderen, welche in Schwefelsäure ziemlich schwer löslich sind, wurden in solcher Menge ins Sulfonierungsgefäß gebracht, daß stets ein Teil derselben ungelöst blieb, die Flüssigkeit also fortwährend damit gesättigt war. Durch ein Versehen wurde die Temperatur statt auf 75° auf 65° gehalten.

Die Untersuchung der Sulfonierungsprodukte geschah wie gewöhnlich. Beim Neutralisieren mit Bariumcarbonat fiel bereits alles Quecksilber aus, nicht aber alles Silber. Dieses wurde daher noch mit einer Kochsalzlösung ausgefällt.

Tabelle VII enthält eine Zusammenstellung der Versuche.

Tabelle VII.

Sulfonierung unter Salzzusatz. Temp. 65°. Konzentration der Säure 96%.

| Nr. | Toluol:<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Ge-<br>wichtsteilen | Salz                            | Gehalt des Sulfonierungs-<br>produkts an |          |          |   |
|-----|--|---------------------------------|--|----------|----------|---|
|     |  |                                 | <i>p</i>                                 | <i>m</i> | <i>o</i> |   |
| 11  | 1 : 1  | kein                            | 75.4                                     | 6.3      | 18.3     | } Temp. 75°<br>Alle diese Ver-<br>suche sind<br>von Hrn.<br>Caland an-<br>gestellt. |
| 14  | 1 : 6.4  | kein                            | 72.8                                     | 7.0      | 20.2     |   |
| 24  | 1 : 1  | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 76.1                                     | 5.1      | 18.8     |   |
| 25  | 1 : 6  | »                               | 74.1                                     | 6.1      | 19.8     |   |
| 26  | 1 : 1  | Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 77.1                                     | 4.5      | 18.4     |   |
| 27  | 1 : 6  | »                               | 73.4                                     | 5.4      | 21.2     |   |
| 28  | 1 : 1  | Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 80.6                                     | 7.6      | 11.8     |   |
| 29  | 1 : 6  | »                               | 75.1                                     | 5.2      | 19.7     |   |

#### Analytische Belege zu Tabelle VI.

Versuch 24. Anfangserstarrungspunkt der Sulfochloride 54.9°; Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 49.3°. Hiervon abgewogen 1.7391 g; zugefügt 0.4743 g *o*-Chlorid. Zweiter Erstarrungspunkt dieses Gemisches -- 3.6°.

Versuch 25. Anfangserstarrungspunkt 53.8°; das abgesogene Öl hatte einen zweiten Erstarrungspunkt bei -- 7.6°. Chlorbestimmung im Öl: Abgewogen 0.2767 g; diese brauchten 14.54 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung: Cl gef. 18.6, ber. 18.6%.

Versuch 26. Bei diesem und den drei folgenden Versuchen wurde erst kontrolliert, ob die Mercur- und die Silbersalze der Toluolsulfosäuren nicht

in Wasser unlöslich waren, also nicht durch Auskochen in Lösung zu bringen waren. Es zeigte sich aber, daß eine Lösung der Kalium-Toluolsulfonate weder durch Mercuronitrat-, noch durch Silbernitratlösung getrübt wurde. Anfangserstarrungspunkt  $55.4^{\circ}$ ; das abgewogene Öl hatte seinen zweiten Erstarrungspunkt bei  $-6.1^{\circ}$ .

Versuch 27. Anfangserstarrungspunkt  $53.4^{\circ}$ ; das abgesogene Öl hatte einen zweiten Erstarrungspunkt bei  $-6.4^{\circ}$ . Chlorbestimmung im Öl: Abgewogen 0.2438 g; 12.81 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lösung; Cl gef. 18.7%, ber. 18.6%.

Versuch 28. Anfangserstarrungspunkt  $57.3^{\circ}$ ; abgewogen 1.0787 g des Produkts; zugefügt 0.4498 g *o*-Chlorid; der zweite Erstarrungspunkt dieses Gemisches lag bei  $-3.6^{\circ}$ .

Versuch 29. Anfangserstarrungspunkt  $54.4^{\circ}$ ; zweiter Erstarrungspunkt des abgesogenen Öls  $-6.6^{\circ}$ . Chlorbestimmung im Öl: Abgewogen 0.3760 g; 19.69 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lösung; Cl gef. 18.6%, ber. 18.6%.

Aus diesen Versuchen geht daher hervor, daß das Verhältnis der Isomeren durch Salzzusatz beim Sulfonieren keine wesentliche Änderung erfährt. Da der *meta*-Gehalt ohne und mit Salzzusatz ungefähr gleich ist, gibt dies eine Kontrolle dafür, daß durch genannten Zusatz keine anderen Produkte gebildet sind. Die Chlorbestimmungen zeigen, daß auch keine Disulfosäure gebildet wird.

#### Reziproke Umwandlungen von *o*- und *p*-Toluol-sulfosäure.

Da in manchen Fällen gefunden ist, daß isomere Sulfosäuren sich in einander umwandeln können, erhob sich die Frage, ob dies nicht auch bei den Toluolsulfosäuren der Fall sei. Die Möglichkeit war dadurch gegeben, daß primär bei der Sulfonierung des Toluols nur eine Sulfosäure entsteht und diese sich im Verlauf des Versuches in die anderen umwandeln konnte. Die hierunter beschriebenen Versuche geben auf diese Frage eine unzweideutige, verneinende Antwort.

Als die *m*-Toluolsulfosäure in der Form ihres Bariumsalzes 6 Stunden lang mit ihrem fünffachen Gewicht an Schwefelsäure auf  $100^{\circ}$  gehalten wurde, war sie ganz unverändert geblieben, denn der Erstarrungspunkt ihres Sulfochlorids wurde bei  $11.7^{\circ}$  gefunden, also zusammenfallend mit dem Erstarrungspunkt des reinen *m*-Toluolsulfochlorids. Man darf daher annehmen, daß eine Umwandlung der *m*-Säure auch bei niedrigerer Temperatur gewiß nicht stattfindet.

Mit Bezug auf die Umwandlung der *p*-Säure stellten wir die in Tabelle VIII zusammengefaßten Untersuchungen an.

Da Hr. Wibaut für diese Versuche das aus *p*-Sulfochlorid dargestellte Präparat benutzte (vgl. S. 2505) vom Erstarrungspunkt  $66.0^{\circ}$ , entsprechend 1.5% *o*-Säure, sind die von ihm bestimmten *o*-Zahlen um 1.5 zu vermindern, die *p*-Zahlen entsprechend zu erhöhen.

Tabelle VIII. Umwandlung der *p*-Toluol-sulfosäure.

| Nr. | Temperatur<br>° | Verhältnis in Mol.<br>im Gemisch<br><i>p</i> -Säure: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O | Verhältnis<br>der<br>Isomeren |          | Anfangs-<br>erstarrungs-<br>punkt<br>° | Dauer<br>des<br>Versuches | Angestellt von | Verwendet                |
|-----|-----------------|--|-------------------------------|----------|--|---------------------------|----------------|--------------------------|
|     |                 |  | <i>p</i>                      | <i>o</i> |  |                           |                |                          |
| 30  | 35              | 1: 6.1: 3.7  | 98.5                          | 1.5      | 66.0                                   | 35 Stdn.                  | W              | freie Sulfos.            |
| 31  | 75              | 1: 4.4: 1.7  | 96.8                          | 3.2      | 65.2                                   | 40 »                      | »              | » »                      |
| 32  | 75              | 1: 37.4: 8.5   | 96.8                          | 3.2      | 65.2                                   | 21 »                      | »              | » »                      |
| 33  | 75              | 1: 37.4: 8.5   | 96.0                          | 4.0      | 64.6                                   | 21 »                      | »              | BaSO <sub>4</sub> zugef. |
| 34  | 100             | 1: 10.5: 2.5   | 86.6                          | 13.4     | 60.4                                   | 6 »                       | C              | Ba-Salz                  |
| 35  | 100             | 1: 10.5: 2.5   | 85.8                          | 14.2     | 59.9                                   | 30 Min.                   | »              | »                        |
| 36  | 100             | 1: 14.2: 7.3   | 87.7                          | 12.3     | 60.6                                   | 4 Stdn.                   | W              | »                        |
| 37  | 100             | 1: 36.6: 8.1   | 61.8                          | 39.2     | 46.8                                   | 1½ »                      | »              | »                        |

Bei Versuch 35 wurde eine Chlorbestimmung im Sulfochlorid-Gemisch gemacht: Abgewogen 0.6328 g; 33.96 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung; gef. 18.79 % Cl, ber. 18.6 %. Es hat also eine sehr geringe Bildung von Disulfosäure stattgefunden (etwa 3 %), welche also viel zu klein ist, um die Lage des Anfangserstarrungspunktes bei 59.9° (anstatt 66.7° des reinen *p*-Chlorids) zu verursachen.

Die Umwandlung der *p*- in die *o*-Säure wird also nur bedeutend, wenn erstgenannte Säure bei 100° mit einem großen Überschuß an Schwefelsäure erhitzt wird. Da die *m*-Säure ganz unverändert blieb, ist anzunehmen, daß dieselbe auch nicht umgekehrt bei der Umwandlung der *p*-Säure entsteht: Siehe übrigens auch unten.

Die Umwandlung der *o*-Säure ist, wenigstens bei 100°, viel bedeutender wie die der *p*-Säure, wie sich aus Tabelle IX ergibt.

Tabelle IX. Umwandlung der *o*-Toluol-sulfosäure.

| Nr. | Temperatur<br>° | Verhältnis in Mol.<br>im Gemisch<br><i>o</i> -Säure: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O | Verhältnis<br>der<br>Isomeren |          | Anfangs-<br>erstarrungs-<br>punkt<br>° | Dauer<br>des<br>Versuches | Angestellt von | Verwendet   |
|-----|-----------------|--|-------------------------------|----------|--|---------------------------|----------------|-------------|
|     |                 |  | <i>p</i>                      | <i>o</i> |  |                           |                |             |
| 38  | 35              | 1: 4.4: 1.7  | 0.7                           | 99.3     | 9.6                                    | 23 Stdn.                  | W              | freie Säure |
| 39  | 100             | 1: 9.8: 2.4  | 56.3                          | 43.7     | 43.0                                   | 6 »                       | C              | Ba-Salz     |
| 40  | 100             | 1: 14.2: 7.3   | 59.8                          | 40.2     | 44.9                                   | 6 »                       | W              | »           |
| 41  | 100             | 1: 36.6: 8.1   | 63.2                          | 36.8     | 47.2                                   | 4 »                       | »              | »           |
| 42  | 75              | 1: 40.0: 1.3   | ±29                           | 71       | 19.4                                   | 24 »                      | »              | freie Säure |
| 43  | 75              | 1: 44.4: 1.7   | 13.5                          | 86.5     | —                                      | 24 »                      | »              | » »         |

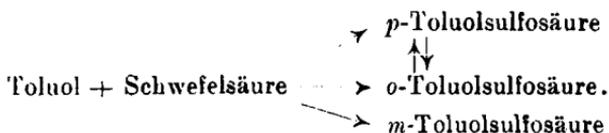
Bei Versuch 43 mußten wir mit *p*-Chlorid mischen, um den ersten Erstarrungspunkt bestimmen zu können.

Abgewogen 1.5962 g Chloridgemisch + 1.412 g *p*-Chlorid, enthaltend 1.5 % *o*-Chlorid (Erstarrungspunkt 66.0°). 1. Erstarrungspunkt 40.9°. 2. Erstarrungspunkt (an einer anderen Mischung bestimmt) — 0.6°, anstatt + 1.0°. Diese Erniedrigung des zweiten Erstarrungspunktes wird durch die Bildung von etwas Disulfosäure, durch die lange Dauer des Versuches entstanden, verursacht, denn eine Chlorbestimmung im Sulfochloridgemisch gab 19.1 %, anstatt 18.6 % Cl.

Bei Versuch 39 bestimmten wir den 2. Erstarrungspunkt, der bei + 0.9° gefunden wurde, also nahezu zusammenfällt mit dem binären Eutektikum *para-ortho* (+1.0°). Es hat sich also bei dieser Umwandlung keine *m*-Säure gebildet. Eine Chlorbestimmung gab Abwesenheit von Disulfosäure: Abgewogen 0.2335 g Sulfochlorid; 12.23 cm  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung.

Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.6.

Aus diesen Umwandlungsversuchen, im Zusammenhang mit den Sulfonierungen, geht also ganz bestimmt hervor, daß die drei Toluolsulfosäuren primär aus Toluol und Schwefelsäure sich bilden müssen. Bei 35° und 75° ist die Umlagerung der *o*- und *p*-Säure in einander minimal, selbst nach sehr langer Versuchsdauer, so daß die bedeutenden Mengen *o*- und *p*-Säure, welche sich bei der Sulfonierung bilden, nicht durch Umlagerung entstanden sein können. Bei 100° wird allerdings die Umlagerung einen gewissen Einfluß auf das Verhältnis der Isomeren gehabt haben. Man wird also den Mechanismus der Toluol-Sulfonierung durch folgendes Schema vorstellen können:

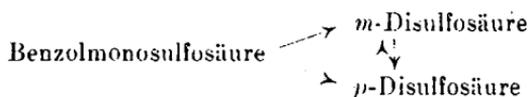


Es sind schließlich noch folgende Bemerkungen zu machen:

1. Die reziproke Umwandlung der *p*- und *o*-Toluolsulfosäuren ist eine rein intramolekulare Reaktion und ist nicht durch Rückbildung von Toluol, etwa nach dem Schema *p*-Säure  $\rightleftharpoons$  Toluol  $\rightleftharpoons$  *o*-Säure zu erklären; denn wenn Toluol intermediär gebildet würde, so sollte bei dieser Umlagerung *m*-Säure entstehen, was nicht der Fall ist. Dieses Resultat steht im Einklang mit Polaks<sup>1)</sup> Untersuchung über die Bil-

<sup>1)</sup> R. 29, 416 [1910].

ung und Umwandlung der Benzoldisulfosäuren aus Monosulfosäure, welche Vorgänge er durch das Schema



am besten erklären konnte.

2. Auch hier findet man die Tatsache wieder, ganz wie bei Polaks Untersuchung, daß sich das Gleichgewicht zwischen den beiden in einander umwandelbaren Säuren sehr schwierig einstellt. Die Umwandlung geht bei 75° sogar noch äußerst langsam, aber auch bei 100° erreicht man nur bei einem großen Überschuß an Säure (Versuche 37 und 41) nahezu dasselbe Verhältnis  $o:p$ , wenn von den zwei Säuren ausgegangen wird.

3. Aus dem Vergleich der Versuche 34—37 und 39—41 mit den Versuchen 17—22 ergibt sich, daß bei der Sulfonierung von Toluol das Verhältnis  $o:p$  anders ist als bei den Umlagerungsversuchen. Dies ist namentlich der Fall bei den Versuchen 22, 37 und 41. Ich muß hier jedoch erwähnen, daß Hr. Caland bei einem Versuch bei 100°, als er 1 Teil Toluol mit 20 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 96% sulfonierte, 66.9%  $p$ -Säure erhielt, also näher liegend beim Gleichgewichtsverhältnis. Jedoch haben wir dies nicht aufs neue erhalten können. Welche Umstände hier obwalten, wird durch ein erneutes Studium erforscht werden müssen.

Wyk aan Zee, Juli 1911.

### 324. Johannes Thiele: Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 1. August 1911.)

Im hiesigen Chemischen Institut sind seit einiger Zeit Untersuchungen über die Konstitution der in der Überschrift genannten Verbindungen im Gange, deren experimentelle Ergebnisse später an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen. Sie gingen davon aus, daß die Formulierung gewisser Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf Ketone als Hydrazoverbindungen mit den sonstigen Erfahrungen nicht recht vereinbar sei, daß vielmehr richtige Hydrazone vorliegen dürften. Also z. B.:

