

Ber. für $C_6H_5N_4O_3 \cdot H_2O$ 9,48 Proz. H_2O .
 0,1839 g (wasserfrei) gaben 0,2356 CO_2 und 0,0777 H_2O .
 0,2892 g „ „ 0,1141 NH_3 nach Kjeldahl.

Ber. für $C_6H_5N_4O_3$		Gef.
C	34,88	34,93
H	4,65	4,74
N	32,56	32,47

Ein Versuch, auf analoge Weise Methylalloxan darzustellen, verlief ergebnislos.

Über die Sulfonierung des Benzols, II;

von Gerhard Mohrmann.

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Benzol bei höherer Temperatur entstehen Meta- und Parabenzoldisulfonsäure in wechselnden Mengen nebeneinander. Holleman und Polak¹⁾ fanden den Grund dieser Erscheinung darin, daß die beiden Säuren beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wechselseitig ineinander übergehen. Gleichzeitig und unabhängig davon stellten Behrend und Mertelsmann²⁾ dieselbe Tatsache fest und fanden zugleich, daß die Umwandlung durch Quecksilber stark beschleunigt wird und dann zu einem Gleichgewicht führt, welches bei 240—250° von beiden Seiten her in wenigen Stunden erreicht wird und einem Verhältnis von 2 Tln. Metasäure zu einem Teil Parasäure entspricht.

Holleman und Polak, welche ohne Katalysator (außer Wasser) arbeiteten, erhielten einmal durch 168stündiges Erhitzen der Parasäure auf 205—210° 67 Proz.

¹⁾ Rec. trav. chim. des Pays-Bas 29, 416 (1910).

²⁾ Diese Annalen 378, 352 (1911).

Metasäure, haben also in diesem Falle offenbar das auch von Behrend und Mertelsmann ermittelte Gleichgewicht erreicht, obwohl sie das Ergebnis nicht als einwandfrei betrachten, da sich infolge des langen Erhitzens eine kleine Menge von Trisulfonsäure gebildet hatte.

Von anderen Katalysatoren haben Behrend und Mertelsmann das Eisen untersucht. Sie erhielten durch Sulfonieren von Benzol unter den weiter unten angegebenen Bedingungen 10,4 Proz. Parasäure, während bei Gegenwart von Quecksilber 34,1 Proz. und ohne Katalysator nur 0,9 Proz. gebildet wurden.

Weiter fanden Behrend und Mertelsmann, daß sowohl para-, wie auch metabenzoldisulfonsaures Natron beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 240—250° in kurzer Zeit in 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure übergehen, und zwar sowohl bei Zusatz von Quecksilber wie auch ohne diesen, während die freien Disulfonsäuren unter diesen Bedingungen nicht weiter sulfoniert werden. Hieraus ergibt sich, das auch das Natrium die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Disulfonsäuren katalytisch beeinflusst und zwar nicht nur insofern, als es die weitere Sulfonierung beschleunigt, sondern auch die Verschiebung der Sulfongruppen, da ja sonst aus der Parabenzoldisulfonsäure 1,2,4-Trisulfonsäure entstehen müßte. Im Anschluß an diese Versuche wurde nun eine Reihe von anderen Elementen auf ihre Beeinflussung der Sulfonierung des Benzols hin untersucht. Die Auswahl geschah in der Absicht, einen möglicherweise vorhandenen Zusammenhang mit der Stellung der Elemente im natürlichen System zu ermitteln. Da Behrend und Mertelsmann als Vertreter der ersten, zweiten und achten Familie das Natrium, Quecksilber und Eisen bereits verwendet hatten, wurden zunächst das Aluminium, Blei, Arsen, Selen und Mangan als Vertreter der dritten bis siebenten Familie untersucht, ferner als nächster Verwandter des hervorragend wirksamen Quecksilbers das Cadmium und aus gleich zu erörternden Gründen das Wismut.

Die Sulfonierung des Benzols wurde in der von Behrend und Mertelsmann angegebenen Weise durch Einleiten von Benzoldampf in erhitzte Schwefelsäure vorgenommen, die Sulfonsäuren wurden zunächst in Gestalt ihrer Natronsalze annähernd und dann nach Überführung in die Sulfonchloride durch Krystallisation dieser aus Ligroin vollständig getrennt. Um den Anschluß an die Versuche von Behrend und Mertelsmann zu gewinnen, wurden deren Versuche ohne Katalysator und mit Quecksilber wiederholt. Die Ergebnisse stimmten mit den ihrigen gut überein.

Holleman und Polak haben die Zusammensetzung der Gemische der Sulfonchloride nicht durch Isolierung der einzelnen Chloride, sondern durch Bestimmung der Erstarrungspunkte ermittelt. Von der Anwendung dieser einfachen und eleganten Methode wurde zu Gunsten der zeitraubenden und mühsamen Trennung durch Auslese der Krystalle abgesehen, da man hier die einzelnen Verbindungen in reinem Zustande in die Hände bekommt und somit vor möglichen Irrtümern gesichert ist.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse kurz zusammengefaßt. Angegeben sind nur die prozentischen Ausbeuten an Benzolparadisulfonchlorid, die sich mit denen an Metachlorid zu 100 ergänzen; nur bei den Versuchen mit Blei, wo auch 9,5 Proz. Monosulfonsäure entstand, ist die Ausbeute an Metadisulfonsäure entsprechend geringer. Der Versuch mit Eisen als Katalysator ist der Arbeit von Behrend und Mertelsmann entnommen.

Katalysator . . .	—	Hg	Cd	Al	Pb	As	Bi	Se	Mn	Fe
Versuch I	1,4	32,6	4,2	14,6	9,2	9,2	8,7	ver- kohlt	1,5	10,4
Versuch II	1,2	30,4	5,3	13,9	10,1	9,4	9,4		3,9	—
Mittel	1,3	31,5	4,7	14,3	9,7	9,3	9,0		2,7	10,4

Hiernach zeigt das Quecksilber weitaus die stärkste Wirkung, während die des Mangans kaum merklich ist. Alle übrigen Elemente beschleunigen die Bildung der

Paradisulfonsäure mit mittlerer Stärke, am wenigsten gerade der nächste Verwandte des Quecksilbers, das Cadmium mit 4,7 Proz. Die für Blei, Arsen, Wismut und Eisen gefundenen Werte liegen mit 9,0—10,4 Proz. bemerkenswert nahe beieinander, während der für Aluminium beobachtete Mittelwert davon, 9,7 Proz., etwa um die Hälfte überschreitet.

Ganz eigenartig verhalten sich Blei und Selen. Das Blei verzögert die weitere Sulfonierung der Benzolmonosulfonsäure ganz erheblich, während es die Umwandlung der Meta- in die Paradisulfonsäure ebenso stark beschleunigt wie Arsen, Wismut und Eisen. Neben im Mittel 9,7 Proz. Paradisulfonsäure wurden 80,8 Proz. Metadisulfonsäure und 9,5 Proz. Monosulfonsäure erhalten. Der Anteil der Paradisulfonsäure an der Gesamtmenge der Disulfonsäuren beträgt demnach 10,7 Proz. Möglicherweise könnte übrigens das Auftreten der Monosulfonsäure nicht auf einer Verzögerung der weiteren Sulfonierung, sondern auf katalytischer Beschleunigung der Hydrolyse einer der Disulfonsäuren durch das Blei beruhen. Wahrscheinlich ist das indessen nicht gerade, da ein Katalysator aus theoretischen, durch die Erfahrung bestätigten Gründen ein stabiles chemisches Gleichgewicht nicht verschieben kann. Es bleibt aber zu beachten, daß im wirklichen stabilen Gleichgewicht zwischen Benzol, Schwefelsäure und Wasser unter den eingehaltenen Bedingungen möglicherweise auch Monosulfonsäure vorhanden sein könnte und nur deshalb nicht auftritt, weil eine der Reaktionen, welche zu diesem Gleichgewicht führt, nämlich die Hydrolyse der Disulfonsäure, ohne Katalysator zu langsam verläuft, um in der gegebenen Zeit bemerklich zu werden. Mit anderen Worten würde dann also das endgültige Gleichgewicht mit der Bildung von 67 Proz. Meta- und 33 Proz. Paradisulfonsäure noch gar nicht erreicht sein. Sehr einfach würde sich aber die Durchführung einer solchen Deutung nicht gestalten, weil dazu noch unbewiesene Hilfsannahmen nötig wären.

Die Aufklärung dieser Verhältnisse muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Da sowohl das Quecksilber als auch das Blei, also zwei Elemente von hohem Atomgewicht, besonders ausgezeichnete katalytische Wirkung, freilich in ganz verschiedener Richtung, gezeigt hatten, wurde auch noch das Wismut in die Untersuchung einbezogen. Wie die Tabelle zeigt, wurde aber kein außergewöhnlich großer Einfluß beobachtet.

Im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Elementen erwies sich das Selen, in Form von seleniger Säure, bei 235° als starker Oxydationskatalysator, so daß überhaupt so gut wie gar keine Sulfonsäuren entstanden. Beim Einleiten von Benzoldampf verkohlte vielmehr die ganze Masse unter freiwilliger Temperatursteigerung und Entwicklung von schwefliger Säure vollständig. Bei 160—170° blieb die Oxydation aus, es bildete sich nur Benzolmonosulfonsäure; ein Kontrollversuch ohne Katalysator bei dieser Temperatur ergab ebenfalls nur Monosulfonsäure.

Soweit sich bis jetzt übersehen läßt, ist also das Verhalten der verschiedenen Elemente als Katalysatoren bei der Sulfonierung des Benzols eine ganz individuelle, von ihrer Stellung im natürlichen System unabhängige Eigenschaft.

Experimenteller Teil.

In einer tubulierten Retorte von 300 ccm Inhalt wurden 100 g reine Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84, entsprechend 97 Proz. H_2SO_4) mit oder ohne Zusatz des Katalysators über freier Flamme bei den ersten Versuchen auf 240—250° erhitzt und die Dämpfe von 25 g Benzol unter Einhaltung der Temperatur hindurch geleitet. Das nicht absorbierte Benzol wurde kondensiert und in den Destillierkolben zurückgebracht, bis im Verlauf von etwa einer Stunde alles verbraucht war. Später zeigte es sich, daß die Absorption bei 235—245° schneller erfolgte, daher wurde bei den weiteren Ver-

suchen stets bei dieser Temperatur gearbeitet, nachdem besondere Versuche mit Quecksilber und ohne Katalysator gezeigt hatten, daß das Ergebnis dadurch nicht wesentlich beeinflusst wird. Die Sulfonsäuren wurden in bekannter Weise in die Natronsalze übergeführt und diese durch Eindampfen in 3—4 Fraktionen abgeschieden. Da das Natronsalz der Paradisulfonsäure, wie Behrend und Mertelsmann fanden, in einer konz. Lösung des Salzes der Metasäure fast unlöslich ist, findet es sich hauptsächlich in der ersten Fraktion, höchstens enthält die zweite noch kleinere Mengen davon.

Die einzelnen Fraktionen wurden bei 150° getrocknet und in die Chloride übergeführt. Am zweckmäßigsten erwies sich zweistündiges Erhitzen des innigen Gemisches mit der 1,6fachen Menge Phosphorpentachlorid im Ölbade am Steigrohr auf $140\text{--}160^{\circ}$ (im Bade gemessen). Die Masse wurde dann in etwa die zehnfache Menge Eis und Wasser gegossen, der feste Kuchen zerrieben, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Zerlegung in Meta- und Parachlorid gelang am besten durch Krystallisation aus der dreißigfachen Menge siedenden Ligroins, Siedep. $70\text{--}135^{\circ}$, in Krystallischalen. Destillation des verwendeten Handelsproduktes über Natrium erwies sich als unnötig.

Die großen Krystalle des Metachlorids lassen sich leicht mit der Pinzette auslesen und von etwa aufgewachsenen Nadelchen des Parachlorids mit einem zugespitzten Hölzchen befreien. Auch zum Loslösen fest-sitzender Krystalle benutzt man am besten das Hölzchen, da sie sonst leicht zerbrechen. Die übrig bleibenden Nadelchen des Parachlorids können dann mit Hilfe eines Silberspatels leicht herausgehoben werden. Die Mutterlaugen werden bei Zimmertemperatur eingengt und die schließlich zurückbleibenden Krusten wieder aus der dreißigfachen Menge Ligroin umkrystallisiert usf.

Das Parachlorid krystallisiert stets in kleinen Nadel-

chen vom Schmelzp. 137—139°, das Metachlorid in großen, derben, wasserhellen, kurzen Prismen vom Schmelzp. 61°. Diese Form wurde aber nur beobachtet, wenn gleichzeitig Parachlorid vorhanden war. Bei völliger Abwesenheit dieses bildeten sich lange, gestreifte Prismen, welche durch die ganze Schale hindurchschossen. Sind diese klein ausgebildet, so könnten sie unter Umständen zu Verwechslungen mit dem Parachlorid Anlaß geben. Bei einiger Übung ist das aber ausgeschlossen, um so sicherer, als diese Krystallform nur dann auftritt, wenn keine Paraverbindung beigemischt ist. In Zweifelsfällen gibt natürlich die Schmelzpunktsbestimmung sofort Aufschluß.

Die Versuchsergebnisse sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

In der zweiten Vertikalkolumne finden sich die Mengen der aus 25 g Benzol erhaltenen, bei 150° getrockneten Natronsalze, in der dritten die Mengen der Rohchloride in Gramm, in der vierten in Prozenten der aus den Natronsalzen berechneten theoretischen. Die vierte bis sechste Kolumne enthalten die Mengen des reinen Meta- und Parachlorids und ihre Summen.

In der vorletzten Horizontalkolumne sind die Summen der einzelnen Produkte aufgeführt, in der letzten unter Natronsalze die Ausbeute in Prozenten der theoretischen und unter Meta- und Parachlorid der prozentische Anteil der einzelnen Chloride an deren Gesamtmenge.

Nur bei den Versuchen mit Blei sind die Tabellen etwas anders angeordnet.

Sulfonierung ohne Katalysator bei 240—250°.

Fraktion	Na-Salze	Rohchloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	13,7	10,1	75,6	0,4	6,7	7,1
II	15,3	11,4	76,5	—	8,2	8,2
III	26,7	18,3	70,4	—	13,6	13,6
Summe	55,7	39,8	73,3	0,4	28,5	28,9
	61,8 %			1,4 %	98,6 %	

Sulfonierung ohne Katalysator bei 235—245°.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	2,5	1,8	73,8	0,5	0,9	1,4
II	30,0	25,3	86,5	—	21,3	21,3
III	32,4	24,8	78,5	—	18,9	18,9
Summe	64,9	51,9	82,0	0,5	41,1	41,6
	71,8 %			1,2 %	98,8 %	

Die beiden Versuche stehen unter sich und mit denen von Behrend und Mertelsmann, welche 0,87 Proz. p-Chlorid fanden, in guter Übereinstimmung.

*Sulfonierung bei Gegenwart von 1 g Quecksilber.**a) bei 240—250°.*

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	14,8	10,7	74,2	8,4	1,2	9,6
II	18,9	13,2	71,4	3,2	8,9	12,1
III	33,7	19,6	59,6	—	13,9	13,9
Summe	67,4	43,5	66,2	11,6	24,0	35,6
	74,6 %			32,6 %	67,4 %	

b) bei 235—245°.

I	13,5	12,2	92,7	10,1	—	10,1
II	19,5	18,0	94,7	1,0	15,2	16,2
III	23,0	15,0	67,0	—	10,3	10,3
Summe	56,0	45,2	82,8	11,1	25,5	36,6
	61,9 %			30,4 %	63,6 %	

Die Abweichungen von den Versuchen von Behrend und Mertelsmann, welche bei 240—250° 34,1 Proz. Parachlorid fanden, sind hier etwas größer, aber nicht erheblich genug, um das Bild wesentlich zu verändern.

Sulfonierung bei Gegenwart von 1,8 g entwässertem Cadmiumsulfat bei 235—245°.

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	22,5	18,9	86,3	1,8	16,3	18,1
II	26,0	22,4	88,2	0,6	20,3	20,9
III	25,0	22,7	93,0	—	19,1	19,1
Summe	73,5	64,0	89,3	2,4	55,7	58,1
	81,3 %			4,2 %	95,8 %	

Versuch 2.

I	5,7	4,2	75,5	2,1	1,8	3,9
II	23,0	19,5	87,1	0,5	17,3	17,8
III	14,0	10,5	76,9	—	8,9	8,9
IV	27,5	22,3	83,2	—	19,2	19,2
Summe	70,2	56,5	82,6	2,6	47,2	49,8
	77,9 %			5,2 %	94,8 %	

Mittelwert: 4,7 Proz. Parachlorid und 95,3 Proz. Metachlorid.

Sulfonierung bei Gegenwart von 1 g Aluminium bei 235—245°.

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Roh-Chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	11,0	9,1	85,0	4,5	3,6	8,1
II	21,0	17,7	86,4	1,8	13,4	15,2
III	38,2	28,5	76,6	—	19,8	19,8
Summe	70,2	55,3	80,8	6,3	36,8	43,1
	77,7 %			14,6 %	85,4 %	

Versuch 2.

I	15,0	12,2	83,6	3,8	5,4	9,2
II	23,8	19,0	81,9	2,2	13,5	15,7
III	29,6	21,6	74,8	—	18,4	18,4
Summe	68,4	52,8	79,2	6,0	37,3	43,3
	75,6 %			13,9 %	86,1 %	

Mittelwert: 14,3 Proz. Parachlorid und 85,7 Proz. Metachlorid.

Sulfonierung bei Gegenwart von 1,5 g Bleisulfat.

Während bei den früheren Versuchen die Sulfonchloride vollständig erstarrten, blieben sie hier teilweise flüssig. Die Krystalle wurden durch scharfes Absaugen von dem Öl getrennt und aus Ligroin umkrystallisiert. Das aus allen Fraktionen gewonnene Öl wurde vereinigt, im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure von anhaftendem Wasser befreit und unter vermindertem Druck destilliert.

Unter einem Druck von 21—25 mm ging etwa die Hälfte bei 125—130° über, dann stieg die Temperatur schnell auf 180°, und bis 200° destillierte der Rest. Die erste Fraktion bestand aus Benzolmonosulfonchlorid, für welches der Siedep._{10,7} = 116,3° angegeben wird. Zur Identifizierung wurde es durch Verreiben mit Ammoncarbonat in das Amid übergeführt, welches aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 147—148° krystallisierte.

Die zweite Fraktion erstarrte beim Erkalten vollständig und zeigte ohne weitere Reinigung den Schmelzp. 59—60°, welcher durch Beimischung von Benzolmetadisulfonchlorid nicht verändert wurde. Es lag also nahezu reines Metadisulfonchlorid vor, für welches der Siedep._{10,5} = 195° angegeben wird.

Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Öles wurde der Chlorgehalt und zur Kontrolle auch der Schwefelgehalt bestimmt.

0,3315 g wurden in heißem Ammoniak gelöst und nach dem Ansäuern mit Silbernitrat gefällt. Erhalten 0,3087 g AgCl.

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0,1609 g oder 45,52 Proz. Monosulfonchlorid und 0,1706 g oder 54,48 Proz. Disulfonchlorid.

0,2715 g Öl, mit Salpeter und Soda im Platintiegel geschmolzen, gaben 0,4131 g BaSO₄.

Daraus berechnen sich 0,1272 g oder 46,85 Proz. Monosulfonchlorid und 0,1443 g oder 53,15 Proz. Disulfonchlorid.

Als Mittelwert ergibt sich also, daß das Öl aus rund 46 Proz. Monosulfonchlorid und 54 Proz. Metadisulfonchlorid besteht.

In den folgenden Tabellen geben die mit * bezeichneten Zahlen die hiernach berechneten, in dem öligen Teil der Rohchloride enthaltenen Mengen der Bestandteile an.

Versuch 1 bei 240—250°.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride fest ölig		p-Chlorid	m-Chlorid	Mono-chlorid	Summe
I	16,0	8,5	2,4	2,7	3,8	—	6,5
II	26,0	15,5	2,3	0,8	12,8	—	13,6
III	21,5	10,4	4,1	—	9,2	—	9,2
					4,8*	4,0*	8,8
Summe	63,5	34,4	8,8	3,5	30,6	4,0	38,1
				9,2 %	80,3 %	10,5 %	

Versuch 2 bei 235—245°.

I	23,0	14,1	3,1	4,3	7,3	—	11,6
II	16,0	14,2	—	0,2	11,9	—	12,1
III	25,0	15,5	5,1	—	12,8	—	12,8
					4,4*	3,8*	8,2
Summe	64,0	43,8	8,2	4,5	36,4	3,8	44,7
				10,1 %	81,4 %	8,5 %	

Im Mittel wurden also erhalten: 9,5 Proz. Monosulfonchlorid, 9,7 Proz. Para- und 80,8 Proz. Metadisulfonchlorid.

*Sulfonierung bei Gegenwart von 1,3 g arseniger Säure
bei 235—245°.*

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	8,0	6,0	76,9	2,6	1,5	4,1
II	14,0	12,2	89,4	0,8	9,7	10,5
III	4,2	3,1	75,7	—	3,0	3,0
IV	30,4	25,1	84,4	—	19,2	19,2
Summe	56,6	46,4	84,1	3,4	33,4	36,8
	62,6 %			9,2 %	90,8 %	

Versuch 2.

I	8,0	5,5	70,5	1,2	3,2	4,4
II	6,7	4,1	62,8	1,9	1,5	3,4
III	12,8	8,5	68,1	—	5,9	5,9
IV	32,0	26,5	84,9	—	19,5	19,5
Summe	59,5	44,6	77,0	3,1	30,1	33,2
	65,8 %			9,4 %	90,6 %	

Mittelwert: 9,3 Proz. Parachlorid und 90,7 Proz. Metachlorid.

*Sulfonierung bei Gegenwart von 1,1 g Wismutoxyd
bei 235—245°.*

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Roh- chloride	Proz.	p- Chlorid	m- Chlorid	Summe
I	18,6	16,3	90,1	2,0	13,1	15,1
II	30,3	26,2	88,7	2,3	22,9	25,2
III	14,5	11,4	80,6	—	9,2	9,2
Summe	63,4	53,9	87,2	4,3	45,2	49,5
	70,1 %			8,7 %	91,3 %	

Versuch 2.

I	12,8	10,4	83,3	2,3	6,9	9,2
II	28,8	24,3	86,5	2,1	19,3	21,4
III	25,0	20,9	85,7	—	16,5	16,5
Summe	66,6	55,6	85,6	4,4	42,7	47,1
	73,6 %			9,4 %	90,6 %	

Mittelwert: 9,0 Proz. Parachlorid und 91,0 Proz. Metachlorid.

Sulfonierung bei Gegenwart von 1,4 g seleniger Säure.

Als der Benzoldampf in die auf 235° erhitzte Säure eingeleitet wurde, stieg die Temperatur plötzlich bedeutend unter starker Entwicklung von Schwefeldioxyd. Obgleich die Flamme sofort entfernt wurde, trat vollständige Verkohlung ein und es gelang nicht, aus dem Produkt faßbare Substanzen zu isolieren. Die Schwefelsäure wurde fast völlig verbraucht, Sulfonsäuren waren nur in sehr geringer Menge gebildet.

Als der Versuch bei 160—170° wiederholt wurde, trat keine Verkohlung ein; es entstand aber nur Benzolmonosulfonsäure.

Die 3 Fraktionen der Natronsalze, im ganzen 46,1 g oder 80 Proz. der berechneten Menge, gaben nur öliges Chlorid, im ganzen 41,4 g. Bei einem Druck von 20 bis 26 mm ging nach einem geringen Vorlauf fast alles bei 125—135° über. Das in bekannter Weise dargestellte Amid zeigte den Schmelzpunkt des Benzolmonosulfonamids.

Genau so verlief die Reaktion, als das Benzol ohne Zusatz eines Katalysators bei 160—170° sulfoniert wurde. Erhalten wurden 55,5 g oder 96,1 Proz. der für benzolmonosulfonsaures Natron berechneten Menge Natronsalz in 3 Fraktionen und daraus im ganzen 43,9 g öliges Chlorid. Dieses ging unter einem Druck von 21—24 mm fast vollständig bei 125—130° über und wurde durch Überführung in das Amid als Benzolmonosulfonchlorid gekennzeichnet.

Bei 160—170° ist also das Selen unwirksam.

Sulfonierung bei Gegenwart von 2,7 g entwässertem Mangansulfat bei 235—245°.

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Rohchloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	24,6	22,8	95,0	0,7	19,8	20,5
II	16,9	14,7	89,1	—	12,9	12,9
III	26,3	17,9	69,8	—	15,3	15,3
Summe	67,8	55,4	85,1	0,7	48,0	48,7
	75,0 %			1,5 %	98,5 %	

Versuch 2.

I	12,3	10,8	90,0	1,9	8,0	9,9
II	18,6	16,3	90,1	—	14,6	14,6
III	32,6	27,1	85,2	—	24,8	24,8
Summe	63,5	54,2	87,4	1,9	47,4	49,3
	70,3 %			3,9 %	96,1 %	

Mittelwert: 2,7 Proz. Parachlorid und 97,3 Proz. Metachlorid.

(Geschlossen am 28. Oktober 1915.)