

### Über Sulfosäuren und einige andere Derivate des Diphenylamins.

Von

R. Gnehm und H. Werdenberg.

Zur Durchführung einer kleineren Arbeit sah sich der eine von uns vor mehreren Jahren genöthigt, ein gewisses Quantum Diphenylaminmonosulfosäure herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Diphenylamin nach den Angaben von Merz und Weith<sup>1)</sup> sulfurirt. Es zeigte sich jedoch bald, dass die Ausbeuten bei Befolgung dieses Verfahrens, selbst unter Vornahme geeignet erscheinender Abänderungen in den Versuchsbedingungen, recht bescheidene bleiben.

Inzwischen hat diese Monosulfosäure zur Darstellung eines hübschen, blauen Triphenylmethanderivates<sup>2)</sup> industrielle Anwendung gefunden.

Die wenig erfreulichen Ergebnisse der eigenen Versuche haben uns veranlasst, das Verhalten von Diphenylamin zu den verschiedensten Sulfurierungsmitteln einer eingehenden Prüfung zu unterziehen und unser Augenmerk auf die Ausarbeitung eines Verfahrens hinzulenken, welches möglichst glatt zur Diphenylaminmonosulfosäure führen sollte.

Wie die folgenden Mittheilungen zeigen, ist es uns gelungen, das erstrebte Ziel in befriedigendem Maasse zu erreichen.

Sulfurirung von Diphenylamin<sup>3)</sup>.

Für die Sulfurierungsversuche kamen zur Anwendung:

1. Schwefelsäure von 66° Bé.;
2. Monohydrat;
3. Oleum von verschiedenem Anhydritgehalt;

ferner destillirtes Diphenylamin des Handels vom Schmelzpunkt 54° in fein gepulvertem und gut getrocknetem Zustande.

Die Arbeitsweise blieb sich in allen Fällen gleich. Bei Anwendung von 66-iger, von monohydratischer Säure und Oleum bis zu 20 Proc. SO<sub>3</sub>-Gehalt wurde das Diphenylamin jeweils als Pulver in die Säure eingetragen, während bei Benutzung von 80 proc. Oleum das Diphenylamin in Form einer

Monohydratlösung zum Oleum zufließen gelassen wurde. Nachdem das Reactionsgemisch während einer bestimmten Zeit dem gewünschten Wärmegrad ausgesetzt gewesen, erfolgte dessen Weiterverarbeitung behufs Gewinnung des Baryumsalzes in üblicher Weise.

Einwirkung von Schwefelsäure von 66° Bé. auf Diphenylamin. 66°-ger Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht sulfurirend auf Diphenylamin ein. Dasselbe geht in Lösung; sehr wahrscheinlich entsteht das Sulfat, welches aber durch Wasser spontan wieder in die beiden Componenten zerlegt wird. Selbst wenn man Diphenylamin wochenlang mit concentrirter Schwefelsäure stehen lässt, tritt keine Sulfurirung ein. Die Versuche bei höherer Temperatur wurden folgendermaassen ausgeführt.

Bei einem ersten Versuch wurden 30 g Diphenylamin im Verlauf einer Viertelstunde in 60 g Schwefelsäure, die sich in einem Porzellanbecher befanden, unter beständigem Umrühren eingetragen. Trotz Kühlens mit kaltem Wasser stieg die Temperatur auf 50 bis 60°. Hierauf wurde im Luftbad während 1½ Stunden auf 140° erwärmt; unter Entwicklung von schwefeliger Säure entstand eine dünnflüssige, dunkelgefärbte Masse, die nach dem Erkalten in Wasser gegossen und auf das Baryumsalz verarbeitet wurde.

Tabelle I.

Versuch	Diphenylamin 66iger Schwefelsäure		Temperatur	Zeit in Stunden	Ausbeute an Ba-Salz	Proc. Ba <sup>2)</sup>	Product			
							Mono- sulfos. Ba	Disulfos. Ba	Rückstand	
1 <sup>1)</sup>	30	60	140°	1½	32	29,13	5	95	13	
2	30	60	130°	1½	18	29,26	4	96	20	
3	30	60	115°	1½	3	29,00	6	94	28	
4	30	60	98°	5	1	29,18	5	95	29	
5	30	60	150°	3	65	28,10	18	82	3	

<sup>1)</sup> d. h. 30 g Diphenylamin werden in 60 g 66iger Säure gelöst und während einer halben Stunde auf 140° erhitzt. Die Ausbeute an Ba-Salz beträgt 32 g. Die Analyse ergibt 29,13 Proc. Ba, entsprechend 5 Proc. Monosulfosäure und 95 Proc. Disulfosäure; der Rückstand beträgt 13 g.

<sup>2)</sup> Diphenylaminmonosulfosaures Baryum enthält 21,64 Proc. Ba. Diphenylamin-disulfosaures Baryum enthält 29,52 Proc. Ba.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1512.

<sup>2)</sup> D.R.P. 73 092. J. R. Geigy & Co.

<sup>3)</sup> Ausführlicheres enthält die Dissertation des Hrn. Werdenberg, Zürich 1899.

Die bei diesem und mehreren anderen Versuchen gewonnenen Resultate sind vorstehender Zusammenstellung zu entnehmen, die auch über die verschiedenen Versuchsbedingungen hinreichenden Aufschluss gibt.

Die gefundenen Zahlen lehren, dass durch Erhitzen von Diphenylamin mit 66<sup>o</sup>-iger Schwefelsäure ein grosser Theil desselben unsulfuriert im Rückstand verbleibt, während aus dem Rest vorzugsweise Disulfosäure gebildet wird.

Einwirkung von monohydratischer Schwefelsäure auf Diphenylamin. Auch monohydratische Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht sulfurirend auf Diphenylamin ein.

Es wurde wie vorhin gearbeitet; nur kam bei grösseren Versuchen stets ein Apparat mit Rührwerk zur Verwendung.

Die Resultate folgen nachstehend.

Tabelle II.

Versuch	Diphenylamin		Temperatur	Zeit in Stunden	Ausbeute an Ba-Salz	Product			Rückstand
	Diphenylamin	Monohydrat				Proc. Ba	Mono-sulfos. Ba	Disulfos. Ba	
1	30	60	110 bis 120 <sup>o</sup>	2	30	28,83	7	93	10
2	30	60	110 bis 120 <sup>o</sup>	2	26	29,00	6	94	14
3	50	100	110 bis 120 <sup>o</sup>	2 1/2	40	29,50	—	100	30
4	80	170	125 <sup>o</sup>	3 1/4	90	29,30	—	100	30
5	95	170	105 <sup>o</sup>	2 1/4	13	28,47	15	85	90
6	100	180	105 <sup>o</sup>	2 1/4	13	29,37	—	100	94
7	100	180	110 bis 115 <sup>o</sup>	2 1/2	50	29,32	—	100	70
8	100	200	140 <sup>o</sup>	3 1/2	160	29,43	—	100	20

Auch hier bildet sich hauptsächlich Disulfosäure neben ganz wenig Monosulfosäure. Die Tendenz zur Bildung reiner Disulfosäure ist aber weit grösser als bei Anwendung von 96<sup>o</sup>-iger Schwefelsäure.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Diphenylamin. Es wurden Versuche gemacht mit 80-, 20- und 5 proc. Oleum.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III.

Versuch	Diphenylamin		Temperatur	Zeit in Stunden	Ausbeute an Ba-Salz	Producte			Rückstand
	Gelöst in Monohydrat	in Ol. 80 Proc.				Proc. Ba	Mono-sulfos. Ba	Disulfos. Ba	
1	10	30	10	0 bis 5 <sup>o</sup>	1/2	—	—	—	10
2	10	20	10	20 <sup>o</sup>	1/3	3	27,46	25	75
3	15	25	15	20 bis 25 <sup>o</sup>	1/2	7	29,20	4	96 <sup>o</sup>
4	20	30	20	20 <sup>o</sup>	1/2	8	28,54	14	86

Zahlreiche Wiederholungen mit und ohne Abänderung der Arbeitsbedingungen, Anwendung von gasförmigem Schwefeltrioxyd u. a. m. führten stets zu annähernd den gleichen Schlussergebnissen.

Diese wenig ermunternden Erfahrungen bestimmten uns, den eingeschlagenen Weg zu verlassen und andere Mittel in Aussicht zu nehmen.

Bevor wir diese näher beschreiben, sei noch einiges über den „Sulfurungsrückstand“ erwähnt, von dem in den Tabellen die Rede ist. Dieser besteht aus unangegriffenem Diphenylamin und anderen Körpern; durch Behandeln der Masse mit Alkohol in der Wärme gelingt es leicht, das Diphenylamin zu entfernen. Wird nunmehr der Rückstand mit Äther ausgezogen, so erhält man eine deutlich krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 246 bis 248<sup>o</sup>, die in Wasser, Benzol, Ligroin unlöslich, schwer in Alkohol, leichter in Äther, noch leichter in Benzoësäureäthyläther löslich ist und keinen Schwefel enthält<sup>5)</sup>. Seiner Bildung zufolge könnte der Körper eine dem Carbazol ähnliche Base sein, doch weicht er im Verhalten zu Nitrit von letzteren ab. Wird eine essigsäurehaltige, ätherische Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht ein deutlich krystallisirtes, rothes Product, das in Alkohol leicht löslich ist, mit Phenol und Schwefelsäure aber keine Nitrosaminreaction gibt. Vermuthlich ist hierbei eine Nitroverbindung entstanden. (Carbazol liefert bekanntlich unter diesen Bedingungen eine bei 82<sup>o</sup> schmelzende, in gelben Blättern krystallisirende Nitrosoverbindung.)

Nach weiteren vergeblichen Versuchen, die noch nach anderer Richtung hin unternommen wurden, fanden wir endlich im Acetyldiphenylamin ein für unsere Zwecke geeignetes Ausgangsmaterial.

Darstellung von Acetyldiphenylaminmonosulfosäure. Zur Sulfurirung kann verwendet werden Oleum von 10, 15, 20 und 25 Proc. SO<sub>3</sub>-Gehalt. In allen Fällen bildet sich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur Monosulfosäure. Von den zahlreichen Versuchen sei hier einer genau wiedergegeben:

10 g Oleum von 20 Proc. SO<sub>3</sub>-Gehalt werden in einem dickwandigen engen Glas durch Eis auf 5 bis 8<sup>o</sup> abgekühlt und unter Umrühren 5 g Phosphorperoxyd zugegeben.

<sup>5)</sup> Vielleicht ist das Product identisch mit einem inzwischen auch von anderer Seite aufgefundenen Körper. S. Patent-Anmeldung D. 9531 v. 10. Jan. 1899.

In diese Mischung trägt man langsam 5 g pulverisirtes, scharf getrocknetes Acetyldiphenylamin ein. Nachdem alles eingetragen, stellt man das Glas in warmes Wasser und hält die Temperatur während einer halben Stunde bei 46°, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Der Inhalt ist dickflüssig und tiefblau geworden; man giesst ihn auf Eis, lässt einige Zeit stehen, filtrirt vom unverändert gebliebenen Acetyldiphenylamin ab, wäscht mit kaltem Wasser nach, sättigt das Filtrat in der Kälte mit Baryumcarbonat, filtrirt nochmals und dampft zur Trockne ein.

Die Acetylsulfosäure kann nur unter sorgfältiger Einhaltung obiger Angaben rein erhalten werden; sonst tritt neben der Sulfurierung partielle Verseifung ein und das Baryumacetat kann von dem Baryumsalz der Acetylsulfosäure nicht getrennt werden. Um Verseifung zu vermeiden, muss das Reactionswasser gebunden werden, und dies geschieht am besten durch Zusatz von Phosphorpentoxyd; ferner muss in der Kälte neutralisirt und nur in kleineren Portionen gearbeitet werden; bei grösseren Mengen ist partielle Verseifung nicht zu vermeiden.

Das auf diese Weise erhaltene Baryumsalz stellt eine an der Luft zerfliessliche Masse dar, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

0,1355 g bei 115° getrockneter Substanz gaben 0,0439 g Ba SO<sub>4</sub>.

Berechnet für	Gefunden:
C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ba:	
Ba 19,00	19,10

Die Bestimmung des Acetyls geschah nach den Angaben von R. und H. Meyer<sup>6)</sup>. 5,066 g Substanz wurden mit 50 g glasiger Phosphorsäure und 50 cc Wasser erhitzt, die abdestillirende Essigsäure in Wasser aufgefangen, das Destillat mit Kalium-Jodid und -Jodat versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titirt.

Verbraucht 26,85 cc Thiosulfatlösung vom Factor 0,52465 entsprechend 14,08 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Thiosulfatlösung.

Berechnet für	Gefunden:
0,5066 g C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ba:	
Essigsäure 0,0847 g	0,08448 g

**Darstellung der Diphenylaminmonosulfosäure.** Zur Darstellung der Diphenylaminmonosulfosäure ist es nicht nöthig, erst die Acetylverbindung zu isoliren; das Sulfurungsgemisch kann direct verseift werden.

Für die Verarbeitung etwas grösserer Mengen benutzt man am besten einen mit

Kork verschlossenen Porzellanbecher von 500 cc Inhalt, der mit Thermometer und einem Rührwerk versehen ist. In denselben füllt man 200 g Oleum von 20 Proc. SO<sub>3</sub>-Gehalt ein, kühlt auf 5° ab und trägt allmählich 100 g pulverisirtes und gut getrocknetes Methylidiphenylamin ein. Der dicke Brei wird jetzt während 2 Stunden unter fortwährendem Rühren auf 45° erwärmt. Das blaugefärbte Reactionsproduct besteht grösstentheils aus Acetylsulfosäure, aus wenig Diphenylaminmonosulfosäure und aus unverändertem Acetyldiphenylamin und wird nun in eine 250 cc Wasser enthaltende Porzellanschale eingegossen. Behufs Verseifung erhitzt man die Flüssigkeit drei Stunden zum Sieden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, lässt alsdann in viel Wasser einfließen, filtrirt nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Diphenylamin ab und neutralisirt das Filtrat mit Baryumcarbonat. Das Baryumacetat kann durch fractionirte Krystallisation leicht entfernt werden.

Die Ausbeuten an Diphenylaminmonosulfosäure bez. an Baryumsalz derselben, die nach unserem Verfahren erzielt werden, stehen weit über denjenigen, die auch im günstigsten Falle durch directe Sulfurung des Diphenylamins erreicht werden können; sie betragen im Durchschnitt 80 Proc. der Theorie, während ca. 17 Proc. Diphenylamin wieder zu gewinnen und für neue Operationen zu verwenden sind.

Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und krystallisirt hieraus in glänzenden, schneeweissen Blättchen ohne Krystallwasser; aus verdünnter Lösung erhält man warzenförmige Gebilde; es ist sehr beständig, bleibt selbst nach längerem Erhitzen auf 170° unzersetzt, färbt sich aber schwach blau.

0,1106 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 0,0407 g Ba SO<sub>4</sub>.

Berechnet für	Gefunden:
C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ba:	
Ba 21,64	21,52

0,6420 g exsiccatorrockne Substanz verloren beim Erhitzen auf 115° = 0,0002 g H<sub>2</sub>O.

Das Kupfersalz entsteht durch exactes Umsetzen einer Baryumsalzlösung mit einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus dem Filtrat mit zwei Moleculen Krystallwasser in hellblauen, glänzenden Blättchen, die sich bei 100° bereits zu zersetzen beginnen. Für die Analyse ist deshalb sorgfältiges Trocknen erforderlich.

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2965.

I. 0,1791 g exsiccatorrockne Substanz gaben bei 95° 0,0200  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1398 g bei 95° getrocknete Substanz gaben 0,0157 Cu.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ :	I. II.
$\text{H}_2\text{O}$ 11,40	11,24 —

Berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$ :  
Cu 11,22 — 11,27

Das Natriumsalz wird durch Eindampfen einer mit der berechneten Menge Soda versetzten Lösung des Baryumsalzes erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in blumenkohlartigen Gebilden. Aus 30 proc. Alkohol erhält man schneeweisse, seidenglänzende Blättchen.

0,1916 g bei 115° getrocknete Substanz gaben nach Carius 0,1823  $\text{BaSO}_4$

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N SO}_3\text{Na}$	
S 11,81	12,00

Ein Vergleich dieses Salzes mit zwei uns zur Verfügung stehenden und durch directes Sulfuriren des Diphenylamins gewonnenen Producten erwies deren völlige Identität. Sie zeigen denselben Schwefelgehalt, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, und die Bildung der Triphenylpararosanilintrisulfosäure erfolgt unter denselben Umständen und mit den gleichen Ausbeuten.

Zur weiteren Charakterisirung der Diphenylaminmonosulfosäure wurde die aus derselben und Formaldehyd entstehende Triphenylamidomethansulfosäure zu isoliren versucht.

Triphenyltriamidotriphenylmethantrisulfosäure entsteht durch Erwärmen von 3 Moleculen Diphenylaminmonosulfosäure mit einem Molecul Formaldehyd in saurer wässriger Lösung.

Versetzt man die dunkle Lösung des Condensationsproductes mit concentrirter Salzsäure, so fällt nach längerem Stehen die Sulfosäure als krystallinische Masse aus. Man filtrirt, wäscht zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus. Sie färbt sich an der Luft schwach blau, ist löslich in Wasser und Alkohol, oxydirt sich aber in Lösung sehr rasch.

0,1211 g getrocknete Substanz gaben nach Carius 0,1096  $\text{BaSO}_4$

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_9$	
S 12,68	12,46

(Schluss folgt.)

## Über Exhaustoren aus Steinzeug.

Von

Gustav Rauter.

In vielen Fällen ist es wünschenswerth, die sich bei chemischen Processen entwickelnden Gase und Dämpfe möglichst rasch von der Entstehungsstelle zu entfernen. Zu diesem Zwecke bedient man sich insbesondere auch der Exhaustoren. Diese Apparate wurden bisher ausschliesslich aus Metall angefertigt, einem Material, das jedoch von chemisch wirksamen Gasen sehr leicht angegriffen wird und so in vielen Fällen nur geringe Haltbarkeit besitzt. Bei ungeschützten eisernen Exhaustoren ist dies selbstverständlich der Fall; aber auch dann, wenn sie emaillirt oder säurefest gestrichen sind, haben sie nur eine beschränkte Haltbarkeit, da der Überzug nach einiger Zeit Risse bekommt und dann leicht von dem Metall abblättert. Das Überziehen eiserner Exhaustoren mit Blei bietet gleichfalls in mancher Beziehung Schwierigkeiten, zumal auch Blei für viele Zwecke noch nicht widerstandsfähig genug ist. Unter diesen Umständen mag es nun nahe gelegen haben, einen Exhaustor aus einem Material herzustellen, das auch sonst für Rohrleitungen und Apparate verwendet wird, von denen man Widerstandsfähigkeit gegen Säuren verlangt, nämlich aus säurefestem Steinzeug. Jedoch die in der Natur dieses Stoffes liegenden Constructionsschwierigkeiten schienen zu gross, und erst vor wenigen Jahren konnte die Thonwaarenfabrik von Ernst March Söhne in Charlottenburg mit einem Exhaustor aus Steinzeug hervortreten.

Dieser neue Exhaustor fand zunächst in der Pulverfabrik zu Troisdorf und danach noch in zahlreichen anderen Fabriken, insbesondere in solchen zur Herstellung rauchlosen Pulvers, Anwendung und Anerkennung, da er vor den bisherigen Exhaustoren wesentliche Vortheile bot. Zunächst war er aus einem Material hergestellt, das den Angriffen der sauren Dämpfe widerstand, wodurch eine Hauptquelle von Reparaturen beseitigt war. Sodann wurde die sich in dem Exhaustor niederschlagende Säure völlig rein erhalten, während sie bei der Verwendung eiserner Exhaustoren bis zur Unbrauchbarkeit verunreinigt wurde.

So brauchbar sich nun auch die neuen Exhaustoren erwiesen, so war doch die Firma unermüdlich auf ihre Verbesserung bedacht. Insbesondere zielte sie darauf hin, durch Verkürzung der Achse eine grössere Sicherheit gegen Durchbiegen zu gewinnen, und durch Vervollkommen der Schaufel-