



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 264 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1,
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 303/38
C 07 C 311/16

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 334 972 7	(22)	29. 11. 89	(44)	25. 04. 91
(71)	siehe (73)				
(72)	Cassebaum, Heinz, Dr. rer. nat.; Meyer, Martin, Dr. rer. nat.; Hilger, Herma; Herzberg, Hartmut, Dr. rer. nat.; von der Ohe, Werner; Viehrig, Jürgen, Dipl.-Ök., DE				
(73)	VEB Fahlberg-List, Chemische und pharmazeutische Fabriken, Alt Salbke 60/63, O - 3013 Magdeburg, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Verfahren zur Herstellung von reinem o-Toluensulfamid samt Isolierung der Nebenprodukte				

(55) Saccharin-Herstellung; Toluensulfochlorid-Isomeren-Gemisch; technisches o-Toluensulfochlorid-Öl (o-Chlorid-Öl); o-Toluensulfamid; Emulgatoren; Amidierung; Di-(p-toluy)-sulfon; m-Toluensulfamid; Toluensulfamid-Isomerentrennung

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von reinem o-Toluensulfamid, einem Zwischenprodukt von der Saccharin-Herstellung, einschließlich der Isolierung dabei anfallender Nebenprodukte. Das Ziel der Erfindung besteht in der Beseitigung der Nachteile bei den bisherigen einschlägigen Verfahren (Störungen bei der Amidierung des Sulfochlorids, Ammoniak-Regenerierung, Isolierung des Roh-Amids, komplizierte Verfahren zur Abtrennung von reinem o-Toluensulfamid und den Nebenprodukten). Die Amidierung von 1 Mol o-Chlorid-Öl erfolgt mit 1,3 Molen NH_3 und 0,5 Molen Na_2CO_3 in Wasser bei Anwesenheit eines Emulgators innerhalb 25 bis 40°C. Man fügt dann 1,38 bis 1,40 Mole NaOH und bei 90 bis 95°C soviel Wasser hinzu, daß das Gemisch insgesamt 1330 bis 1470 g Wasser enthält, kühlt dann auf 15 bis 20°C und saugt das Di-toluy-sulfon-Gemisch ab, aus dem man durch Umkristallisieren aus Benzen reines Di-(p-toluy)-sulfon gewinnen kann. Das wäßrige Filtrat wird auf 90 bis 95°C erwärmt, mit HCl bis pH 5 bis 7 versetzt und bei 68 bis 70°C das reine o-Toluensulfamid isoliert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Kühlen auf 15 bis 20°C ein Toluensulfamid-Gemisch aus. Das bei dessen Isolierung gewonnene Filtrat liefert mit Butylacetat einen Extrakt, der 30 bis 40% m-Toluensulfamid enthält.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von reinem o-Toluensulfamid (o-TS), einem Toluensulfamid-Gemisch, m-Toluensulfamid und Di-(p-toluy)-sulfon aus dem bei der üblichen Sulfochlorierung des Toluens zwecks Saccharin-Herstellung als Zentrifugat nach dem Ausfrieren des p-TS gewonnenen o-Toluensulfochlorid-Öl (o-Chlorid-Öl) mit Ammoniak und Soda, **dadurch gekennzeichnet**, daß die übliche Amidierung in Wasser mit 1,3 Mol NH_3 auf 1 Mol o-Chlorid-Öl unter Zusatz von 0,5 Mol Natriumcarbonat auf 1 Mol o-Chlorid-Öl und einer optimalen Menge eines chemisch indifferenten Emulgators, vorzugsweise Alkali-Alkylsulfonat, beginnend bei Raumtemperatur und steigend bis auf maximal 40°C (Nachreaktion 60°C) erfolgt, man dann mit 1,38 bis 1,45 Mol NaOH pro Mol o-Chlorid-Öl versetzt, auf 90 bis 95°C erwärmt, mit Wasser soweit verdünnt, daß das Reaktions-Gemisch insgesamt 1330 bis 1470 g Wasser pro Mol eingesetztes o-Chlorid-Öl enthält, auf etwa 15 bis 20°C kühlt, das Di-toluy-sulfon-Gemisch absaugt (abfiltriert) und daraus durch Umkristallisieren aus Benzen Di-(p-toluy)-sulfon gewinnt, das wäßrige Filtrat dann auf 90 bis 95°C erwärmt, bei dieser Temperatur Salzsäure bis pH 5 bis 7 zufließen läßt, auf 68 bis 70°C kühlt, bei dieser Temperatur das o-TS absaugt und mit Wasser wäscht, das Filtrat auf etwa 15 bis 20°C kühlt, das dabei auskristallisierende TS-Gemisch isoliert und aus dem Filtrat mit einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Butylacetat, einen Extrakt gewinnt, der 30 bis 40% m-TS enthält und aus dem nach bekannten Methoden reines m-TS gewonnen werden kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem o-Toluensulfamid, das als Zwischenprodukt für die Herstellung von Saccharin bedeutsam ist, bei gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte, welche zur Bereitung von Lackharzen, Desinfektionsmitteln und Arzneimitteln dienen können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Sulfochlorierung des Toluens mittels Chlorsulfonsäure (zum Beispiel nach F. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, 2. Aufl., 2. Bd., Berlin-Wien 1928, S. 249-250) entsteht ein Gemisch von etwa 35 Gew.-% o-, 3,5 Gew.-% m- und 58,0 Gew.-% p-Toluensulfamid, das noch Di-toluylsulfone; Tolu-2,4-disulfochlorid, Toluensulfonsäure, Tolu-2,4-disulfochlorid und andere Verbindungen enthält (H. Cassebaum, H. Herzberg, J. Viehrig, unveröffentlichte Untersuchungen 1985; A. F. Hollemann u. P. Caland, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2504-2522 [1911]). Durch starkes Abkühlen („Ausfrieren“) und Zentrifugieren (zum Beispiel nach Ullmann 1928, S. 250) wird zu gleichen Gewichts-Teilen festes, kristallines, relativ reines p-Toluensulfochlorid und ein „o-Chlorid-Öl“ von nachstehender Zusammensetzung erhalten: 68,0 bis 71,0 Gew.-% o-, 4,5 bis 5,0 Gew.-% m- und 16,0 bis 17,0 Gew.-% p-Toluensulfochlorid; etwa 8,0 Gew.-% Ditoluy-sulfone; 2,0 Gew.-% Tolu-2,4-disulfochlorid (bevorzugt 2,4-) und 0,3 bis 0,5 Gew.-% Tolu-2,4-disulfochlorid (H. Cassebaum und Herzberg, unveröffentlichte Untersuchungen 1985; Oskar Beyer, Handbuch der Saccharin-Fabrikation, Zürich-Leipzig 1923, S. 43; Oskar Beyer, Über die Kontrolle und Herstellung von Saccharin, Zürich 1918, S. 43; Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 3. Aufl., 16. Bd., München-Berlin 1965, S. 479). Dieses o-Chlorid-Öl liefert beim Eintragen in wäßrige Ammoniak-Lösungen unterschiedlicher Konzentration von etwa 10 bis 25 Gew.-% (O. Beyer 1923; Ullmann 1965; Methoden der Organischen Chemie/Houben-Weyl, 4. Auflage, Bd. IX, 1955, S. 606, 610; Organikum ..., 3. Nachdruck der 15. Aufl., Dtsch. Verl. Wiss. Berlin 1984, S. 686-687) in jeweils weitgespannten Temperatur-Bereichen von etwa 15°C bis etwa 90°C (O. Beyer 1923; Ullmann 1965; Houben-Weyl 1955; Organikum 1984; SU 857 122, Kl. C 07 C 143/80, 1979/80) ein Roh-Toluensulfamid, dessen o-/m-/p-Verhältnis und Verunreinigungs-Spektrum dem o-Chlorid-Öl entspricht (H. Cassebaum, H. Herzberg, H. Hilger, unveröffentlichte Untersuchungen). Beim Eintragen des o-Chlorid-Öls in die wäßrige Ammoniak-Lösung dauert es speziell bei technischen großen Ansätzen gewöhnlich eine gewisse Zeit, bis die Amidierungsreaktion „anspringt“ unter plötzlicher spontaner, relativ starker Wärmeentwicklung (J. Viehrig, Betriebs-Erfahrungen im VEB Fahlberg-List). Andere Autoren sprechen im Zusammenhang mit der Reaktion von o-Chlorid-Öl mit Ammoniak-Wasser vom Herausschleudern des Ansatzes aus dem Reaktions-Gefäß (SU 857 122).

Gemäß der Reaktionsgleichung

$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl} + 2 \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ dient bei genannter Amidierung 1 Mol NH_3 als „HCl-Fänger“ und daher befindet sich im Amidierungs-Filtrat Ammoniumchlorid, aus dem mittels Ca(OH)_2 das NH_3 ausgetrieben und der Wiederverwendung bei der Umsetzung mit dem o-Chlorid-Öl zugeführt werden muß (Ullmann 1928, S. 251; vgl. R. Barge D. R. P. 154655).

Bei der Umsetzung von Arylsulfochloriden mit primären Aminen ist der Einsatz von Natriumcarbonat als „HCl-Fänger“ beschrieben worden (Houben-Weyl 1955, S. 610).

Bei allen in der Literatur beschriebenen Verfahren (zum Beispiel: O. Beyer 1918, 1923; Ullmann/1. Auflage, 1915, 1928, 1965; SU 857 122; ČS 211 093 C 07 C 143/80, 15. 5. 1984) zur Gewinnung eines hochprozentigen o-Toluensulfamids wird das Roh-Toluensulfamid vor der Reinigung aus dem Amidierungs-Gemisch isoliert.

Es sind nachstehende Methoden zur Gewinnung des reinen o-Toluensulfamids aus dem Roh-Toluensulfamid (bereitet aus dem o-Chlorid-Öl) bekannt (O. Beyer, 1918, S. 44):

1. Partielles Herauslösen des p-Toluensulfamids mit wäßriger NaOH aus dem „Roh-Amid“.
2. Rückstand von 1. in etwas wäßriger NaOH bei 40°C lösen und mit Mineralsäure fällen.
3. Lösen des Roh-Amids in wäßriger NaOH und partielles Fällung des o-Toluensulfamids mit NH_4Cl -Lösung.
4. Lösen des Rohamids in wäßriger NaOH und partielle Fällung mit Mineralsäure.
5. Auflösen von Rohamid in heißem Ethanol und fraktioniertes Auskristallisierenlassen des o-Toluensulfamids während der Abkühlung.
6. Auflösen des Rohamids in heißem Wasser und fraktionierte Kristallisation.

Das partielle Lösen und Fällung (1., 2., 3., 4.) bewirkt nur Anreicherungen (Ullmann 1915, S.355); „deshalb unterzieht man das mittels partieller Lösung oder Fällung angereicherte o-Toluensulfamid noch einer weiteren Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol, wobei fast chemisch reines (o-) Toluensulfamid erhalten wird“ (Ullmann 1915, S.355; vgl. Ullmann 1928, S.251). Es ist daher nicht überraschend, daß noch lange das alleinige Umkristallisieren des Roh-Amids zwecks Gewinnung von reinem o-Toluensulfamid die Methode der Wahl blieb (Ullmann 1965, S.479; CS 211093; O. Beyer 1923, S.54–56). Auch die fraktionierte Kristallisation der aus NaOH und dem Roh-Amid erhaltenen Na-Salze aus Wasser wurde vorgeschlagen (Ullmann 1928, S.251). Nach einer bekannten Methode (O. Beyer, 1923, S.56–57) wird durch partielle Fällung (vergleiche 2.) vorgereinigtes Toluensulfamid in Wasser bei 70 bis 75°C gelöst, rasch heiß filtriert und dann langsam gekühlt, wobei sich kristallines o-Toluensulfamid rein abscheidet. Die technische Vorschrift schließt mit der Bemerkung: „Für den Großbetrieb ist jedoch die Alkohol-Kristallisation vorzuziehen.“ Zur Gewinnung des reinen o-Toluensulfamids löste W. A. Noyes (American Chemical Journal 8, 177 [1886]; Beilsteins Handbuch der Org. Chemie, 4. Aufl., 11. Bd., Berlin 1928, S.87) das Roh-Amid in „genug siedendem Wasser“, kühlte auf 70°C und hielt die Lösung längere Zeit bei dieser Temperatur, wobei sich o-Toluensulfamid abschied und durch Filtration in der Wärme isoliert wurde. Diese Methode wurde mit der partiellen Fällung (vergleiche 2.) kombiniert (J. chem. Soc. [London] 119, 260–262 [1921]).

Die Abtrennung der Di-toluy-l-sulfone, welche mit dem o-Chlorid-Öl in das Roh-Amid gelangen, und sonstiger alkaliunlöslicher Verbindungen geschieht üblicherweise im Zusammenhang mit der Reinigung durch partielle Fällung (vergleiche 2.), indem nach dem Lösen in wäßriger NaOH die genannten Substanzen mittels Filtration oder durch Absitzenlassen und Dekantieren entfernt werden (Ullmann, 1915, S.335; O. Beyer 1923, S.51; Schwyzer „Die Fabrikation pharmazeutischer und chemischer Produkte“, Berlin 1931, S.246–247). Die dabei auftretenden Probleme sind aus nachstehenden Passagen ersichtlich:

„... Natronlauge ... Wasser ... Roh-Amid ... zu einer hellgelben bis hellbraunen Lösung. Ein meist auftretender schmieriger und wasserunlöslicher brauner Rückstand (... Di-toluy-l-sulfon) setzt sich am Boden ab und verstopft leicht die Filter ... Man läßt die Lösung ... über Nacht stehen und syphoniert (Syphon = Siphon = speziell geformtes Absetz-Gefäß) dieselbe, am nächsten Morgen auf 20–25°C abgekühlt unter Filtration in einen Eisenkessel. Der im Kessel verbleibende Rückstand wird durch mit Leinwand überzogenes Vakuum-Filterseib filtriert und der Rückstand mit Wasser 2–3mal überdeckt ...“ (O. Beyer, 1923, S.51). – „... Wasser ... Natronlauge ... Roh-Amid ... Es soll eine klare Lösung entstehen ... kühlt man auf 20°C ab ... Es fallen ölige Verunreinigungen ... Über Nacht läßt man absitzen und siphoniert am anderen Morgen die klare Lösung ... Lösung ... in ... Bottich. Den Rückstand bringt man auf nasse Spitzbeutel über den Holzbottich und verwirft die in den Spitzbeuteln verbleibenden Verunreinigungen. Dieselben können auch in einer Zentrifuge ausgeschwungen werden, doch verlangt dies infolge ihrer Beschaffenheit eine geraume Zeit ...“ (Schwyzer, 1931, S.246–247). Die Sulfone wurden verworfen.

Bei allen genannten Reinigungs-Verfahren für das Roh-Amid fällt ein Abfall-Amid schwankender Isomeren-Zusammensetzung in mehr oder weniger beträchtlicher Menge an, teils als Nachfällung bei Zugabe der letzten Säure-Menge, teils als letzte Fraktion beim Umkristallisieren aus Ethanol (Ullmann 1965). In letzterem Fall enthält das Abfall-Amid auch noch die Sulfone und andere Verunreinigungen.

Eine wirksame destillative Trennung von o- und p-Toluensulfochlorid (D. R. P. 95338, 1896/97) läßt sich in kleineren Ansätzen im Ölpumpen-Vakuum mit einer Kolonne gut durchführen (H.-J. Dietz, unveröffentlichte Untersuchungen 1975/80); aber bei einer V.-uum-Destillation von 500 ml o-Chlorid-Öl erfolgte eine stark exotherme Zersetzung unter HCl-Entwicklung und Herausschleudern der Stopfen (H.-J. Dietz, 1975/80). Diese Destillation „im Großen“ ist daher primär wegen dieser Zersetzungs-Gefahr und erst sekundär wegen apparativer Schwierigkeiten nicht durchführbar (P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, 4. Teil, 1894–1897, Berlin 1899, S.1089, 1262).

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung sollen die Mängel bei der bisherigen Arbeitsweise (Störungen bei der Umsetzung von o-Chlorid-Öl mit wäßrigem Ammoniak durch unsicheres „Anspringen“ der Reaktion, unzuverlässiges Fahrregime bei der Amidierung, Regenerierung des Ammoniaks aus dem gebildeten NH_4Cl in einer gesonderten Operation, Notwendigkeit der Isolierung des rohen Toluensulfamid-Gemisches, komplizierte Gewinnung von reinem o-Toluensulfamid aus dem Rohprodukt durch eine partielle Fällung aus alkalischer Lösung mit Mineralsäuren und anschließendes Umkristallisieren, schwierige oder unmögliche Abtrennung von möglichst reinen Nebenprodukten) beseitigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Amidierung des o-Chlorid-Öls glatt und störungsfrei unter Vermeidung von Fehlchargen zu gestalten und dabei die gesonderte Regenerierung des Ammoniaks aus dem gebildeten NH_4Cl zu vermeiden, um auf diese Weise eine Isolierung von reinem o-Toluensulfamid direkt aus dem Amidierungs-Gemisch und eine optimale, einfache Gewinnung der Nebenprodukte zu ermöglichen.

Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß 1 Mol o-Chlorid-Öl (Berechnung unter der Annahme, daß jenes Öl nur $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$ enthält) beginnend bei 20 bis 30°C in eine Lösung von 0,5 Mol wasserfreier technischer Soda in 165 bis 170 ml Wasser, der eine 1,3 Mol NH_3 entsprechende Menge konzentriertes Ammoniakwasser und die optimale Menge eines Emulgators, vorzugsweise 0,2 g Na-(etwa) C_{16} -Alkylsulfonat, zugefügt wurde, während 1 bis 2,5 Stunden eingetropt wird, wobei nach Ansteigen der Temperatur durch die Reaktionswärme auf 40°C durch Kühlung eine weitere Temperatursteigerung vermieden wird. Nach beendetem Eintragen des o-Chlorid-Öls wird in 15 bis 20 Minuten auf 58 bis 60°C geheizt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Man fügt dann 1,40 bis 1,45 Mol NaOH in Form von 48 Gew.-%iger wäßriger technischer Natronlauge hinzu und erwärmt unter Rühren auf 95°C, wobei das gesamte Toluensulfamid in Lösung geht. Es wird darauf mit etwa 100 ml Wasser verdünnt, auf etwa 15°C unter Rühren gekühlt. Man kann danach die weitgehend festen Di-toluyl-sulfone eventuell nach Zusatz von Filterhilfsmitteln absaugen und daraus durch Umkristallisieren aus Benzen reines Di-p-toluylsulfon gewinnen. Das Filtrat wird bei 95°C innerhalb von 2 Stunden kontinuierlich unter Rühren mit konzentrierter Salzsäure versetzt bis zum pH-Wert von 5 bis 7. Das ausgefallene reine o-Toluensulfamid wird bei 68 bis 70°C abgesaugt und mit Wasser von dieser Temperatur gewaschen. Das Filtrat und Waschwasser scheidet beim Kühlen auf 15 bis 20°C ein isolierbares Abfall-Amid etwa der Zusammensetzung 32 bis 44% o-, 3,5 bis 4,85% m-, 48 bis 55% p-Toluensulfamid aus. Das dabei gewonnene Filtrat liefert bei der Extraktion mit Butylacetat ein Abfallamid, das 35 bis 40% m-Toluensulfamid enthält, welches sich daraus nach bekannten Methoden rein isolieren läßt.

Die Emulgatormenge läßt sich nicht beliebig steigern, da Abweichungen vom Optimum zu unangenehmem störendem Schäumen führt. Eine Verminderung des NH_3 -Überschusses ist nicht ratsam, da bei der Amidierungs-Operation stets etwas gasförmiges NH_3 entweicht und somit die Gefahr besteht, daß das gebildete Toluensulfamid mit Toluensulfochlorid verunreinigt anfällt. Das Entweichen des NH_3 ist weitgehend durch Amidieren bei tiefer Temperatur zu vermeiden.

Der äquivalente Soda-Zusatz ermöglicht erst das Gesamt-Verfahren; denn ansonsten würde beim Lösen des Toluensulfamids in Natronlauge aus dem NH_4Cl massiv NH_3 freigesetzt, das umweltschädigend wirkt.

Die zum Lösen des Toluensulfamids nötige NaOH-Menge ließ sich nur empirisch ermitteln. Die Ausscheidung des reinen o-Toluensulfamids mit HCl ist keine partielle Fällung! Das Filtrat von dem durch Kühlen ausgeschiedenen Abfallamid scheidet beim Ansäuern bis pH 1 nur noch Spuren eines Harzes ab!

Das Di-(p-toluyl)-sulfon und das m-Toluensulfamid können zur Synthese von Arzneimitteln und Pflanzenschutzmitteln verwendet werden.

Aus dem Abfallamid läßt sich mit modernen Verfahren o- und p-Toluensulfamid abtrennen. Es kann auch zur Gewinnung von Lackharzen dienen.

Ausführungsbeispiel

Apparatur: Verschlossener Sulfierkolben mit Tropftrichter, Thermometer, Rührer und Abgasleitung durch eine mit dünnflüssigem Mineralöl gefüllte Gaswaschflasche zur Abschätzung der NH_3 - und CO_2 -Entwicklung.

30,6 g wasserfreies Natriumcarbonat werden in 95 ml Wasser gelöst. Man fügt 55,7 g 22,9%iges Ammoniak-Wasser sowie 0,55 g Na- C_{16} -Alkylsulfonat (E 30[®], VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“) hinzu und rührt, bis alles gelöst ist. Nun werden, beginnend bei 25°C, in 1 bis 2 Stunden 110 g o-Chlorid-Öl zugetropft (danach Innen-Temperatur 39 bis 40°C, pH 8). Darauf wird langsam auf 60°C erwärmt (ab 52 bis 55°C deutliche Gasentwicklung in der Waschflasche bemerkbar), und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Eine in diesem Stadium durch Kühlen, Absaugen, leichtes Waschen mit Wasser und Trocknen bei 70°C gewonnene kleine Roh-Toluensulfamid (TS)-Probe zeigte nach der HPLC-Analyse und Di-toluyl-sulfor-Bestimmung folgende Zusammensetzung: 70,9 Gew.-% o-TS; 5,0 Gew.-% m-TS; 16,8 Gew.-% p-TS; 7,3 Gew.-% Di-toluyl-sulfone.

Man läßt dann bei 60°C in das Reaktions-Gemisch 70,2 ml 48 Gew.-%ige wäßrige technische NaOH-Lösung einlaufen, erwärmt unter Rühren auf 95°C, wobei sich alles löst, und fügt dann rasch innerhalb einer Minute 630 ml kaltes (15°C) Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der Lösung die bräunlichen Di-toluyl-sulfone aus. Nach dem Kühlen auf +15°C werden diese abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 6,3 bis 7,4 g feste, etwas fettartige Di-toluyl-sulfone. Nach dem Lösen in optimal wenig siedendem Benzen scheidet sich beim Kühlen in guter Ausbeute kristallines, reines Di-(p-toluyl)-sulfon aus. Schmelzpunkt (Thiele-Apparat) 158 bis 159°C. Der Misch-Schmelzpunkt mit authentischem Di-(p-toluyl)-sulfon zeigt keine Depression. – Bei Verwendung von Filter-Hilfsmitteln (Kieselgur, MnO_2 , Kalk) können die Sulfone aus dem Filter-Rückstand mit Benzen, Ethylacetat oder Methanol herausgelöst und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als Rückstand erhalten werden.

Zu dem Filtrat von der Sulfon-Isolierung tropft man bei 95°C unter Rühren konzentrierte Salzsäure, bis in etwa 1 bis 2 Stunden pH 5 bis 7 erreicht ist. Dann wird langsam auf 68 bis 70°C gekühlt, abgesaugt, mit Wasser von 68 bis 70°C gewaschen und bei maximal 70°C getrocknet.

Ausbeute: 54,0 bis 55,0 g trockenes, leicht gefärbtes, körniges o-Toluensulfamid. Schmelzpunkt (nach Thiele): 155 bis 156°C. Gehalt an o-Toluensulfamid nach kryoskopischer Bestimmung 97,5 bis 98,5 Gew.-%.

Aus dem heißen Filtrat (68 bis 70°C) von der o-TS-Isolierung kristallisiert unter Rühren das Abfallamid.

Ausbeute: 23,5 bis 24,5 g getrocknetes, kristallines, helles Produkt. Schmelzpunkt (nach Thiele): 111 bis 115°C; Resultat der HPLC-Gehalts-Bestimmung: 32,6 Gew.-% o-TS; 4,2 Gew.-% m-TS; 48,1 Gew.-% p-TS. – Gesamt-TS-Gehalt nach acidimetrischer Methode: 93,7 Gew.-%.

Das Filtrat samt Waschwasser von der Isolierung des Abfallamids wird einmal mit 200 ml und zweimal mit je 100 ml Butylacetat ausgeschüttelt. Von den Lösungsmittel-Schichten wird das Butylacetat abdestilliert und der feste Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 8,70 g eines Toluensulfamid-Gemisches. Resultat der HPLC-Analyse: 24,4 Gew.-% o-TS; 36,7 Gew.-% m-Toluensulfamid; 15,2 Gew.-% p-Toluensulfamid. Aus diesem Gemisch kann mit der von A. F. Hollemann und P. Calandt beschriebenen Wasser/Chloroform-Behandlung (Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2515 [1911]) reines o-Toluensulfamid gewonnen werden.

Parameter zur HPLC-Bestimmung von o-, m-, p-Toluensulfamid (TS) in Isomeren-Gemischen

HPLC = High Performance Liquid Chromatography (Hoch-Leistungsflüssigkeits-Chromatographie)

Säule	LiChrosorb NH ₂ (5µm)
	Dimension: 250mm × 4mm i. D.
Eluent	n-Hexan – Isopropanol (95:5v/v)
Flußrate	1,6ml/min
Detektion	UV – 220nm
Empfindlichkeit	0,32
Papier	1 mm/min
Interner Standard	Coffein
Peakfolge	Coffein, o-TS, m-TS, p-TS

Herstellung von m-TS als Vergleichssubstanz

Das nach H. Meerwein u. a. (Chem. Ber. 90, 841–852, 843, 849 [1957]) durch Diazotierung von m-Toluidin bei 0 bis +4°C und Umsetzung der Diazoniumsalz-Lösung mit MgCl₂, CuCl₂ und einer Lösung von SO₂ in Essigsäure bereitete m-Toluensulfochlorid enthält auch nach der Reinigung des Rohproduktes durch Vakuumdestillation in merklicher Menge Verunreinigungen (wahrscheinlich Sulfone). – In 50 g 23%iges Ammoniakwasser (100-ml-Dreihalskolben) tropft man, bei 35°C beginnend, 18,45 g m-Toluensulfochlorid (sulfonhaltiges [?], gefärbtes Vakuumdestillat) während 15 Minuten ein. Man rührt 2 Stunden bei 30 bis 40°C, kühlt auf Raumtemperatur, saugt ab, wäscht zweimal mit 50 ml Wasser und trocknet an der Luft. Ausbeute: 10,5 bis 13,0 g hell-rotbraunes bis beigefarbenes Produkt. Schmelzpunkt (nach Thiele) etwa 102 bis 108°C. Auf dem Dünnschicht-Chromatogramm (DC) deutlicher Fremdfleck über dem m-TS-Hauptfleck. – 2 g des vorstehenden Roh-m-TS werden mit 5 ml Benzen 3 bis 5 Minuten unter Schütteln und Zerdrücken der Stücke gekocht. Es lösen sich dabei alle gefärbten und farblosen Verunreinigungen. Man kühlt auf Raumtemperatur, saugt ab, preßt ab, wäscht zweimal mit je 1 ml Benzen und trocknet den Filter-Rückstand an der Luft. Ausbeute: 1,72 g reines, weißes m-TS (manchmal schwach rötlicher Stich), Schmelzpunkt (nach Thiele) 109 bis 111°C, 105°C Sintern. Es ist DC-rein. Durch Umkristallisieren aus Ethanol läßt sich die Reinheit weiter steigern.

Acidimetrische Methode zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Toluensulfamiden (TS)

Titration in Dimethylformamid mit methanolischer Natriummethylat-Lösung bei potentiometrischer Endpunkt-Anzeige.

Di-toluyl-sulfon-Bestimmung in technischen Toluensulfamid-Isomeren-Gemischen

25 g pulverisiertes Toluensulfamid (beispielsweise Roh-Amid, Abfall-Amid) werden mit 50 ml Benzen unter Verschuß 1 Stunde gut gerührt. Man saugt dann ab und schüttelt das Filtrat mit 15 ml 10%iger Natronlauge (NaOH-Lösung) aus. Diese Operation wird wiederholt, bis die wäßrige Phase beim Ansäuern mit HCl kein TS mehr ausscheidet. Die Benzen-Schicht wird darauf mit 20 ml Wasser gewaschen. Mit dem TS-Filter-Rückstand wird die Gesamt-Operation wiederholt. Aus den vereinigten Benzen-Schichten wird das Lösungsmittel bis zur Gewichts-Konstanz des Rückstandes im siedenden Wasserbad (Vakuum) abgedampft. Sein Gewicht entspricht dem Gehalt von 25 g des eingesetzten Toluensulfamids an Di-toluyl-sulfonen.