

326. E. Nölting: Ueber die Constitution der Sulfosäuren des Benzols.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation.)

(Eingegangen am 10. August.)

Da, wie alle neueren Untersuchungen übereinstimmend zeigen, die Kalischmelze zu Stellungsbestimmungen absolut unbrauchbar ist und auch gegen die Cyankaliumdestillation von mancher Seite (ob mit Recht oder Unrecht, muss die Zukunft entscheiden) Bedenken erhoben worden sind, schien es mir erwünscht, andere glattere Uebergänge der Benzolsulfosäuren zu bekannten Biderivaten des Benzols aufzufinden.

Durch HNO_3 gelang es nicht, aus der Benzoldisulfosäure und Nitrobenzolsulfosäure die SO_3H -Gruppe zu eliminiren (was bei den Phenolsulfosäuren so leicht ist)¹⁾.

Auch die Einwirkung des Broms führte nicht zum gewünschten Resultat. Durch anhaltendes Erhitzen von $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3\text{H}$ mit Brom und etwas Wasser auf 200° gelingt es wohl die SO_3H theilweise zu eliminiren, ich erhielt jedoch nicht, wie gehofft, Dibrombenzol, sondern höhere Substitutionsprodukte, die erst bei ca. 280° anfangen zu destilliren, und grösstentheils über 300° übergengen.

Durch Behandeln der Chlorbenzolsulfosäure mit PCl_5 gelang es mir endlich dieselbe glatt in Bichlorbenzol überzuführen.

Bichlorbenzol aus Chlorbenzolsulfosäure.

Gleiche Moleküle Chlorbenzolsulfochlorid und Fünffach-Chlorphosphor (6 bis 8 Gr. von jedem) wurden im zugeschmolzenen Rohr während 10—12 Stunden auf 200 — 220° erhitzt. Das Reactionsprodukt in Wasser gegossen, erstarrt nach Zersetzung des SOCl_2 und POCl_3 zu einem harten Kuchen, der beim Abpressen an Filtrirpapier nichts abgiebt. Zur Zersetzung allfällig unangegriffen gebliebenen Chlorids wurde eine Zeit mit alkoholischem KOH am Rückflusskühler gekocht, das Produkt sodann mit Wasser ausgefällt, getrocknet und fractionirt. Es ging fast vollständig zwischen 172° und 174° über und erstarrte zu einer blendend weissen Krystallmasse, die bei 53° schmolz.

Rauchende Salpetersäure lieferte ein bei 54° schmelzendes Nitroprodukt. Siedepunkt, Schmelzpunkt, Geruch, Analyse (Gefunden

¹⁾ Auch Glutz (Annalen 143, S. 181) hat aus Chlorbenzolsulfosäure mit HNO_3 nur sehr kleine Mengen Paranitrochlorbenzol erhalten und Limpricht erwähnt ebenfalls der grossen Widerstandsfähigkeit der Nitrobenzolsulfosäure gegen HNO_3 .

48.57 pCt. Chlor, berechnet 48.40 pCt.) charakterisiren die Substanz unzweifelhaft als Para- (1.4) Bichlorbenzol.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung



Was den Mechanismus derselben anbetrifft, bin ich geneigt mich der Auffassung von Michaelis¹⁾ anzuschliessen, denn ich fand, dass $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_2\text{Cl}$ von Brom bei 200—220° in analoger Weise zersetzt wird. Die Reaction ist jedoch durchaus nicht glatt. Ein Theil des $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_2\text{Cl}$ bleibt unverändert und andererseits bilden sich neben wenig Bibrombenzol (Fp. 82—84°) höhere substituirt Brombenzole.

Ganz wie freies Chlor scheint sich übrigens PCl_5 selbst bei hoher Temperatur nicht zu verhalten. Monochlorbenzol mehrere Tage mit viel PCl_5 auf 220° und zuletzt bis auf 250° erhitzt blieb fast vollständig unverändert und im Rohr war nur ein ganz geringer Druck vorhanden. Das mit Wasser gewaschene und nachher getrocknete Produkt ging bis auf wenige Tropfen unter 140° über; und doch sind nach Cahours²⁾ bei 250° schon 80 pCt. des PCl_5 dissociirt.

Auf nascirende Verbindungen dagegen scheint PCl_5 chlorirend einzuwirken.

Erhitzt man z. B. $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_2\text{Cl}$ statt mit dem gleichen Gewicht, mit einem Ueberschuss PCl_5 , so erhält man neben Bichlorbenzol höhere Substitutionsprodukte, die bei gewöhnlicher Temperatur ölig sind; bei der Destillation steigt das Thermometer bis über 200° ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ siedet bei 206° und schmilzt bei 17°).

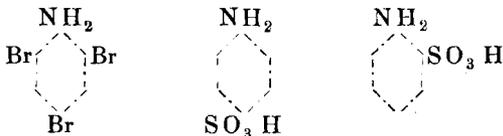
Constitution der Sulfosäuren des Benzols.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen, im Zusammenhang mit den bis jetzt bekannten Thatsachen lassen sich einigermaassen sichere Schlüsse auf die Constitution der Sulfosäuren bauen. Zwei der drei bekannten Amidobenzolsulfosauren, die Sulfanilsäure und die γ -Säure von Limpricht und Berndsen gehen beim Behandeln mit Brom in Tribromanilin über. Da dem Tribromanilin nun nach Körner's Untersuchungen die symmetrische Constitution 1, 2, 4, 6 zukommt, muss die eine dieser beiden Säuren NH_2 und SO_3H in der 1, 2, die andere diese Gruppen in der 1, 4 Stellung haben, denn es ist nicht wohl denkbar, dass bei einem so einfach und glatt verlaufenden Process molekulare Umlagerung eintritt, dass die SO_3H -Gruppe zuerst eliminirt, durch H ersetzt, und nach-

¹⁾ Diese Berichte V, S. 929.

²⁾ Jahresbericht 1847—48, S. 364.

her durch weitere Einwirkung des Broms ein anderes H substituiert wird.



Die Sulfanilsäure geht aber in Chlorbenzolsulfosäure und diese in Parabichlorbenzol über; es kommt ihr demnach die Parastellung zu. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung von Meyer und Ador¹⁾ und Schrader²⁾, dass Sulfanilsäure mit Oxydationsmitteln Chinon liefert.

Für die dritte Amidobenzolsulfosäure bleibt nur die 1, 3 Stellung übrig. Direct wahrscheinlich wird dieselbe auch dadurch gemacht, dass diese Säure mit Brom, Tribromamidobenzolsulfosäure liefert, während die beiden anderen bei mässiger Bromeinwirkung in Dibromamidobenzolsulfosäuren übergehen. Analog verhalten sich nämlich die nitrierten und bromierten Aniline: 1, 2 und 1, 4 Nitranilin und Bromanilin werden durch Brom in Dibromnitranilin resp. Tribromanilin übergeführt, während 1, 3 Nitranilin und Bromanilin Tribromnitranilin resp. Tetrabromanilin entstehen. Ueberhaupt verhält sich ein bei 3 substituiertes Anilin Agentien gegenüber gerade so wie ein gar nicht substituiertes; in Körner's Arbeit finden sich eine grosse Anzahl weitere Belege für diese Ansicht.

Selbstverständlich gehören die aus den Amidosäuren durch Diazotirung etc. erhaltenen Säuren in dieselbe Reihe wie die Muttersubstanz.

Was die Phenolsulfosäuren anbetrifft, so macht die leichte Ueberführbarkeit in Brenzcatechin für die sogenannte Metasäure die 1, 2 Stellung immerhin wahrscheinlich; die sogenannte Parasäure, die Parachlorphenol, Parabichlorbenzol³⁾ und Chinon⁴⁾ liefert, dürfte zweifellos der 1, 4 Reihe zuzustellen sein. Die Benzoldisulfosäure wäre nach Barth und Senhofer eine Meta- (1, 3) Verbindung, die sich bei höherer Temperatur in Para- (1, 4) Verbindung umlagert; identisch mit ersterer wird meine aus Brombenzoldisulfosäure entstandene Benzoldisulfosäure sein.

Zur leichteren Uebersicht habe ich diese Verbindungen in folgender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Annalen 159, S. 1.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 759.

³⁾ Kekulé und Barbaglia, diese Berichte V, S. 875 und VI, S. 943.

⁴⁾ Schrader, loc. cit.

<i>Ortho- (1, 2) Reihe</i>	<i>Meta- (1, 3) Reihe</i>	<i>Para- (1, 4) Reihe</i>
<i>γ-Nitrobenzolsulfosäure</i> (Limpricht).	<i>α-Nitrobenzolsulfosäure</i> (Laurent, Schmitt, Limpricht.)	<i>β-Nitrobenzolsulfosäure.</i>
<i>γ-Amidobenzolsulfosäure</i> (Limpricht und Berndsen).	<i>α-Amidobenzolsulfosäure</i> (Schmitt, Limpricht und Berndsen).	<i>Sulfanilsäure.</i>
<i>Sog. Phenolmetasulfo- säure.</i>	—	<i>Sog. Phenolparasulfosäure.</i>
<i>γ-Brombenzolsulfosäure</i> (Limpricht und Berndsen). Amid Fp. 186°.	<i>α-Brombenzolsulfosäure</i> (Berndsen) identisch mit Garrick's Isobrombenzol- sulfosäure. Amid Fp. 153°.	<i>β-Brombenzolsulfosäure.</i> (Couper, Garrick, Gos- lich) aus C ₆ H ₅ Br und Sulfanilsäure. Amid. Fp. 166°.
—	—	<i>Chlorbenzolsulfosäure</i> (aus C ₆ H ₅ Cl und Sulfa- nilsäure.)
—	<i>Meta-Benzoldisulfosäure</i> (Barth und Senhofer mit Nölting) Amid Fp. 229, liefert Isophthalsäure.	<i>Para-Benzoldisulfosäure</i> (Garrick etc.) Amid Fp. 210°, liefert Terephthalsäure.

Analogie der Sulfo- und Nitrosubstitutionsprodukte des Benzols.

Die Schwefelsäure verhält sich bei Einwirkung auf Benzolderivate, wie aus Vorstehendem erhellt, ganz analog der Salpetersäure.

Wirkt HNO₃ auf Toluol, Chlor-, Brom- oder Jodbenzol, Anilin und Phenol, so entstehen als Hauptprodukt 1, 4 Derivate neben wechselnden Mengen der 1, 2 Verbindungen; ganz analog wirkt H₂ SO₄; das Hauptprodukt ist eine Paraverbindung, beim Toluol und Phenol entstehen daneben Orthoverbindungen, bei den Halogenbenzolen und dem Anilin scheinen letztere indessen sich nicht oder nur in sehr geringer Menge zu bilden.

HNO₃ führt Benzoësäure in 1, 3 Nitrobenzoësäure H₂ SO₄ in 1, 3 Sulfobenzoësäure über.

Nitrobenzol giebt bei weiterer Nitrirung 1, 3 Binitrobenzol, Benzolsulfosäure bei weiterer Einwirkung von H₂ SO₄, 1, 3 Benzoldisulfosäure; Nitrobenzol mit H₂ SO₄, und Benzolsulfosäure mit HNO₃ geben ein und dieselbe 1, 3 Nitrobenzolsulfosäure¹⁾; Chlor führt Nitrobenzol in 1, 3 Chlornitrobenzol über (Laubenheimer)²⁾, Brom liefert mit Benzolsulfosäure 1, 3 Brombenzolsulfosäure (Nölting). Auch bei weiterer Substitution verhalten sich beide Agentien analog. Salpetersäure giebt mit 1, 4 Bromnitrobenzol 1, 2, 4 Bromdinitrobenzol, Schwefelsäure mit 1, 4 Brombenzolsulfosäure 1, 2, 4 Brombenzoldisulfosäure.

¹⁾ Limpricht, diese Berichte VIII, S. 431.

²⁾ Diese Berichte VII, S. 1765.

Um einen weiteren Beitrag zu dieser Frage zu liefern, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. C. Schöller Bromamidobenzolsulfosäure aus Parabromanilin (Fp. 63—64⁰) dargestellt¹⁾. Dieselbe hat die SO³H-Gruppe in 2 und nicht in 3, denn sie geht mit Brom glatt in Tribromanilin über, während aus Amidosäuren mit SO₃H in 3 die Sulfogruppe nicht eliminirt wird; sie hat demnach die Stellung 1, 2, 4 (NH² in 1, Br in 4), Bromnitranilin Fp. 112⁰, durch Einführen von NO₂ in Parabromanilin erhalten, hat NO₂ ebenfalls in 2.

Einen merklichen Unterschied zeigen aber die Nitro- und Sulfoderivate in ihrem Verhalten. Während erstere, einmal gebildet, sehr beständig, sind und Wanderungen der Nitrogruppe im Molekül bis jetzt nicht beobachtet wurden, gehen fertig gebildete Sulfoderivate leicht molekulare Umlagerungen ein; Phenolmetasulfosäure geht beim Erhitzen allein und selbst in wässriger Lösung in Parasäure über, α -Naphtalinsulfosäure in β ; Metabenzoldisulfosäure in Para. Wahrscheinlich spaltet sich zunächst eine SO₃H-Gruppe unter H₂SO₄-Bildung ab, und die H₂SO₄ wirkt von Neuem substituierend ein, liefert aber bei höherer Temperatur und unter veränderten Umständen ein Derivat einer anderen Reihe und zwar die beständigere Para-Verbindung, die sich auch direct bei hohen Temperaturen bildet.

Zürich.

Prof. E. Kopp's Laboratorium.

327. Ed. Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure.

(Vorläufige Mittheilungen.)

(Eingegangen am 12. August.)

I. Umwandlung der Acrylsäure in Milchsäure.

Die Acrylsäure verbindet sich selbst bei anhaltendem Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht mit Wasser, wohl aber vermag das acrylsäure Natron schon bei 100⁰ C. in wässriger Lösung die Elemente des Natronhydrates aufzunehmen, indem hierbei zweifelsohne zuerst

¹⁾ Die Säure wurde nach Limpricht's schöner Methode durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Bromanilin dargestellt. Das Molekulargewicht wurde durch Titration bestimmt. 0.5206 Gr. Substanz verlangten zur Neutralisation 21.8 CC. $\frac{1}{10}$ Normal NH₃ = 0.03706 Gr. NH₃.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₆ H ₃ BrNH ₂ SO ₃ H	93.68	—
NH ₃	6.32	6.65

Das Tribromanilin wurde durch seinen Fp. 119—120⁰, Fp. des Acetylderivates 234—235⁰ und des mit Aethylnitrit daraus entstehenden Tribrombenzols 115—116⁰ (statt 118.5 Stüber) identificirt. Diese Säure wird weiter untersucht werden.