

451. W. Augustin und Jul. Post: Zur Frage über den Einfluss von im Benzol vorhandenen Substitutionsbestandtheilen bei dem Eintritt neuer Gruppen.

(Eingegangen am 26. November.)

In einer früheren Mittheilung (Diese Ber. VI, 397) wurde die auffallende Thatsache besprochen, dass im Phenol die Nitrogruppe und die ihrer Natur ganz entgegengesetzte Amidogruppe die weitere Ersetzung ein und desselben Wasserstoffatoms zu begünstigen schienen. Sowohl das bei 45° schmelzende Nitrophenol, wie auch das vom Schmelzpunkt 115° führten, wenn man in ihnen ein Wasserstoffatom durch die Sulfigruppe ersetzte, das Nitrosulphphenol darauf in die Amidoverbindung überführte, zu anscheinend denselben Körpern, welche man erhielt, wenn man gleich die entsprechenden Amidophenole sulfurirte; anscheinend weil es bislang nicht gelang die Identität mit der erforderlichen Schärfe nachzuweisen. Die Amidosulphphenole liefern keine sehr gut ausgeprägten Salze, sie sind schwer löslich in Wasser, zersetzten sich zum Theil beim Eindampfen der Lösungen, so dass auch keine besonders genauen Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen werden konnten. Wir haben nun letztthin versucht die Entscheidung der gedachten Frage durch Ueberführung der Amidosulphphenole mit Hilfe der Diazoirung in die entsprechenden Chlorsulphphenole zu ermöglichen. Die Chlorsulphphenole gestatten jedenfalls eine bequeme Vergleichung. Die Versuche sind noch nicht ganz beendet, aber im folgenden mitgetheilt da der eine von uns nicht in der Lage ist dieselben fortzusetzen und da nebenbei einige interessante Beobachtungen in verwandter Richtung gemacht wurden. Aus denselben Grunde wird eine andere noch nicht ganz abgeschlossene Versuchsreihe besprochen werden, welche die Beeinflussung einer Nitro- beziehungsweise Amidogruppe auf eine neueintretende Sulfigruppe erforschen soll, für den Fall, dass sich ausser der Nitro- beziehungsweise Amidogruppe im Benzol an Stelle des Hydrooxyds (wie es bei den oben erwähnten in der Phenolreihe angestellten Versuchen der Fall war), ein anderer Bestandtheil nämlich Brom befindet. Durch die Ansicht Hübner's (diese Ber. VIII, 873), die Amidogruppe sei, was die fragliche Beeinflussung betrifft, durch die Verbindung mit Schwefelsäure, welche ja vor dem Eintritt der Sulfigruppe stattfindet, der Nitrogruppe gleichartig geworden, war es von besonderem Interesse zu untersuchen, ob auch bei solchen bereits einmal substituirten Amidoderivaten, bei denen man, wie z. B. bei Bromanilin, Nitramidobenzol, Nitrobenzoesäure einen geringeren oder vielleicht gar keinen Einfluss der Schwefelsäure auf die Amidogruppe erwarten musste, die fragliche Erscheinung eintrat. Es ist uns gelungen den Versuch für das Orthobromnitrobenzol (Schmelzp. 40°) durchzuführen, die wün-

schenswerthe Bestätigung der nur durch den Wassergehalt eines Salzes festgestellten Thatsache der Identität wird bereits ausgeführt¹⁾).

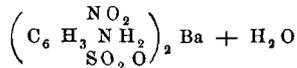
Zur Verwandlung der Amidosulphphenole in die entsprechenden Chlorsulphphenole²⁾ wurde das Nitrosulphphenolbarium aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol sehr bequem dadurch gewonnen, dass man die noch mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure vermischte und verdünnte Säure mit Bariumchlorid versetzte, das Bariumsulfat abfiltrirte, darauf durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak das schwerlösliche Salz als grüngelben, krystallinischen Niederschlag fällte.

Aus der Lauge desselben konnte durch weiteres Eindampfen eine organische Verbindung nicht erhalten werden. Es scheint demnach in der That nur ein Nitrosulphphenol zu entstehen.

Das Bariumsalz wurde direct mit Zinn und Salzsäure behandelt. Aus der gebildeten Amidosäure erhielten wir durch Behandlung mit salpetriger Säure nach dem Vorgange von Bennowitz³⁾ in quadratischen oder oblongen (nicht rhombischen), die Länge von 0.0001 Meter nicht überschreitenden Tafeln die Diazoverbindung. Ebenso beschaffen war das aus sulfurirtem Paraamidophenol (bei der Sulfurirung wurde ebenfalls nur ein Amidosulphphenol erhalten) dargestellte Diazosulphphenol.

Die durch Sulfurirung des Ortoamidophenols und die durch

¹⁾ Auch die Prüfung des Einflusses der Nitro- beziehungsweise Amidogruppe bei Gegenwart einer Amidogruppe scheint zu glücken. Es ist Hrn. Behrens und mir bereits gelungen, das Orthonitranilin (Schmelzp. 67°, diese Ber. VII, 1815) zu sulfuriren. Wir liessen Pyroschwefelsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade auf Orthonitrobenzanilid (Schmelzp. 94° C.) einwirken. Die Reaction verlief ohne merkliche Zersetzung. Dem in bekannter Weise gebildeten Bariumsalz kam laut Barium-, Schwefel- und Wasserbestimmung die Formel



zu. Es krystallisirt in kleinen, derben, gelben Nadeln, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Ein gleiches Verhalten zeigte die ebenfalls in gelben, derben Nadeln krystallisirende freie Säure. Auch das Metanitramidobenzol scheint das gleiche Verfahren zu gestatten.

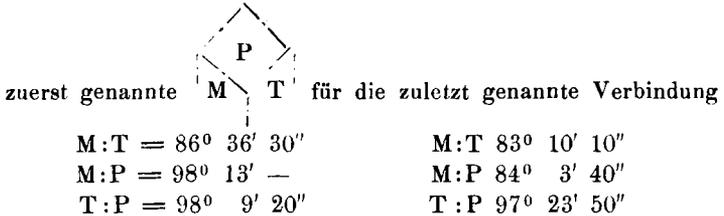
Als Beitrag zur Lösung derselben Frage habe ich zusammen mit Hrn. Stuckenberg die beiden bekannteren Monoamidophenole, wie bereits früher Morse, in Gestalt ihrer Monobenzoylverbindungen nitriert. Wir sind damit beschäftigt aus diesen Verbindungen die Benzoylgruppe fortzunehmen, dieselben dann zu amidiren, um darauf durch Vergleich mit den beiden bekannten Diamidophenolen zu erkennen, ob bei der Nitrirung die gleichen Wasserstoffatome ersetzt wurden, wie bei der Nitrirung der Nitrophenole selbst. Auch die beiden Diamidophenole, sowie die denselben entsprechenden Nitramidophenole wurden benzoylirt und dann nitriert, um durch die nun daraus darzustellenden Mononitrodiamido- beziehungsweise Triamidophenole den Einfluss der im Phenol bereits vorhandenen drei Bestandtheile auf neu eintretende erkennen zu können.

²⁾ Inauguraldissertat. Göttingen 1875.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. N. F. VIII, 52.

Sulfurirung und darauf folgende Amidirung des Orthonitrophenols erhaltenen Säuren krystallisiren so gut, dass eine krystallographische Messung unternommen wurde.

Dieselbe, an besonders ausgewählten Krystallen ausgeführt, ergab für die



Aus den verschiedenen Resultaten dürfen wir aber dennoch nicht auf die Verschiedenheit der beiden Säuren schliessen, weil wir auch an den Winkeln der Krystalle aus ein und derselben Darstellung scheinbare Schwankungen von nahezu 1° beobachteten. Die Krystalle sind nämlich nicht von vollkommenen Ebenen, sondern von wenig gebogenen, theilweise auch schwach gekielten oder gefurchten Flächen begrenzt, so dass sie das Licht sehr unregelmässig reflectiren. Die Diazoderivate beider Säuren erhielten wir in stark glänzenden, farblosen Nadeln. Beide zersetzten sich bedeutend leichter, als die aus Paranitrophenol dargestellten und lieferten mit Wasser schon in der Kälte eine tiefbraune, stark färbende Flüssigkeit.

Ein Versuch, die Diazoverbindungen behufs Ueberführung in Jodsulphphenol mit Jodwasserstoffsäure zu ersetzen, scheiterte, die Jodwasserstoffsäure reducirte die Diazo- wieder zu den Amidoverbindungen.

Alkoholische Salzsäure wirkte nur bei der Behandlung in zugeschmolzenen Röhren ein. Auch dabei bildeten sich reichliche Mengen eines braunschwarzen Nebenproduktes, welches durch wiederholtes Eintrocknen und Auslaugen des pulverisirten Rückstandes mit Alkohol aus dem mit Kali neutralisirten Produkte zu entfernen war.

Die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel für das Chlorsulphwasserstoffgas bewirkte keinen glatteren Verlauf der Reaction.

Die Lösung der uns beschäftigenden Frage soll durch Reinigung (häufigere Umkrystallisation) der bereits gewonnenen Chlorsulphphenolkaliumsalze erstrebt, gleichzeitig durch Benzoylirung resp. Acetylirung der Amidosulphphenole versucht werden.

Bei der Darstellung von Bromnitro- und Bromamidosulphbenzolen aus Parabromnitrobenzol (Schmp. 126°) und Orthobromnitrobenzol (Schmp. 41°) wurde die schwierigere Sulfurirung der Paraverbindung in zugeschmolzenen Röhren (mit der 10fachen Menge Pyroschwefelsäure bei 120°) vorgenommen.

Wir stellten folgende Salze dar:

Sulfiparabromnitrobenzolbarium $(C^6 H^3 Br NO^2 SO^3)^2 Ba$
 $+ 5 H^2 O$ gelbliche, biegsame Nadeln. Verliert über Schwefelsäure
 $3\frac{1}{2}$ Mol. $H^2 O$.

Sulfiparabromnitrobenzolcalcium $(C^6 H^3 Br NO^2 SO^3)^2 Ca$
 $+ 6\frac{1}{2} H^2 O$ farblose, schiefwinkelige Prismen. Das bei 180^0 ge-
 trocknete Salz zieht, wie das vorige, gierig Wasser an.

Sulfiparabromnitrobenzolkalium $C^6 H^3 Br NO^2 SO^3 Ka$.
 Blassgelb, glanzlose Nadeln, welche bei 180^0 noch keine Zersetzung
 erleiden.

Das Sulfiparabromnitrobenzol krystallisirt in zarten, glänzenden,
 farblosen Nadeln.

Es liefert mit Zinn und Salzsäure erwärmt:

Sulfiparabromamidobenzol in milchweissen, biegsamen Na-
 deln oder farblosen, verlängerten, sechsseitigen Tafeln, je nachdem es
 rasch oder langsam krystallisirte.

Salze dieser Säure haben wir bis jetzt noch nicht dargestellt, da
 sich die Lösung der uns beschäftigenden Frage in der Orthoreihe (s. u.)
 leicht ausführbar erwies.

Wesentlich leichter als in der Parareihe erhielten wir nach beiden
 Methoden die Sulfiorthobromamidobenzole.

Orthobromnitrobenzol wurde mit der $3\frac{1}{2}$ fachen Menge Pyro-
 schwefelsäure 4 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, das Produkt
 mit viel Wasser verdünnt, filtrirt und durch Sättigen mit Kalkmilch etc.
 von der überschüssigen Schwefelsäure befreit.

Sulfiorthobromnitrobenzolcalcium $(C^6 H^3 Br NO^2 SO^3)^2 Ca$
 $+ 2 H^2 O$ braune, spiessige Nadeln. Verliert über Schwefelsäure
 kein Krystallwasser. Bei 175^0 getrocknet ist es hygroskopisch.

Sulfiorthobromnitrobenzolbarium $(C^6 H^3 Br NO^2 SO^3)^2 Ba$
 $+ H^2 O$ mattglänzende, hellgelbe Blättchen. Ueber 190^0 zersetzlich.

Sulfiorthobromnitrobenzolkalium $C^6 H^3 Br NO^2 SO^3 Ka$
 lebhaft glänzende, blassgelbe Blättchen. Ueber 200^0 zersetzlich.

Sulfiorthobromnitrobenzol krystallisirt mit (wahrscheinlich
 1 Mol.) Wasser, wird durch 6stündiges Erhitzen mit concentrirter
 Salpetersäure auf 150^0 noch nicht zersetzt, mit Zinn und Salzsäure
 im Wasserbade erwärmt giebt es:

Sulfiorthobromamidobenzol $C^6 H^3 Br NH^2 SO^3 H$, farblose,
 derbe Nadeln oder unregelmässige, sechsseitige Prismen. Wir wollen
 dasselbe zum Unterschied von der auf umgekehrten Wegen erhaltenen
 und mit β bezeichneten Verbindung: α -Sulfiorthobromamidobenzol
 nennen.

α -Sulfiorthobromamidobenzolkalium $C^6H^3BrNH^2SO^3Ka$
 + H^2O . Verlängerte, sechsseitige Tafeln von mittlerer
 Löslichkeit. Es verliert über Schwefelsäure Wasser.

Das Bariumsalz dieser Säure krystallisirt so undeutlich, dass wir
 auf seine Untersuchung verzichteten.

Durch Erwärmen von Orthobromanilin (Schmelzp. 31—31.5°)
 mit überschüssiger Pyroschwefelsäure im Wasserbade bis (nach $\frac{1}{2}$ —1
 Stunde) die Bildung von Schwefligsäureanhydrid bemerkbar wurde,
 erhielten wir — neben geringen Quantitäten eines chinonähnlichen
 Körpers (Schmelzp. 136—137°) eine sehr befriedigende Ausbeute an

β -Sulfiorthobromamidobenzol $C^6H^3BrNH^2SO^3H$.
 Derbe Nadeln oder braune, wahrscheinlich trikline Tafeln. Das Barium-
 salz dieser Säure ist sehr leicht löslich und krystallisirt in undeutlichen,
 glanzlosen Blättchen, welche schon bei Zimmertemperatur verwittern.
 Ebenso wenig individualisirt ist das Calciumsalz.

β -Sulfiorthobromamidobenzolkalium $C^6H^3BrNH^2SO^3Ka$
 + H^2O . Blassgelbe, meist regulär sechsseitige Tafeln von
 mittlerer Löslichkeit. Verliert über Schwefelsäure Wasser.
Mithin identisch mit α -Sulfiorthobromamidobenzolkalium.

Somit scheinen auch die auf den beiden verschiedenen Wegen
 enthaltenen Sulfiorthobromamidobenzole völlig übereinzustimmen. —
 Eine weitere Vergleichung zur Bestätigung dieser Thatsache, sowie
 die Entscheidung darüber, ob bei der Sulfurirung der Bromnitro- und
 Bromamidobenzole nur die beschriebenen Sulfisäuren entstehen,
 oder ob in den Laugen derselben sich noch isomere Säuren befinden,
 wird im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Universitätslaboratorium Göttingen, November 1875.

452. A. Pinner: Mittheilung über das Crotonchloral.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor mehreren Wochen habe ich in diesen Berichten (S. 1282) in
 einer kurzen Notiz angezeigt, dass ich aus dem Zersetzungsprodukt
 des Crotonchlorals, dem sogen. Dichlorallylen, mittelst Natrium den
 Kohlenwasserstoff in grösserer Menge dargestellt, durch Einleiten in
 Brom das Tetrabromid desselben erhalten und endlich durch Kali-
 lauge aus dem Tetrabromid durch Abspaltung von HBr das Tri-
 bromid rein dargestellt und analysirt habe. Nach den durch beson-
 dere Versuche festgestellten Reaktionsgleichungen:

