

**479. C. Böttiger: Ueber die Einwirkung von Zinkstaub auf die Chloride der Sulfoparabrombenzoëssäure.**

(Eingegangen am 28. November.)

In einer vorläufigen Mittheilung habe ich die Bildung verschiedener Produkte angezeigt, welche bei der Einwirkung von Zinkstaub auf das Monochlorid der Sulfoparabrombenzoëssäure entstehen. Die Untersuchung der Reactionsprodukte nöthigte mich zu einem eingehenderen Studium des verwendeten Chlorides und ist mir in der That der Nachweis, dass dasselbe aus zwei verschiedenen Körpern besteht, gelungen. Die Hauptmasse des Rohchlorides ist ein bei  $176^{\circ}$  schmelzender Körper. Denselben ist in kleiner Menge eine andere Substanz beigemischt, welche für sich nicht rein erhalten werden konnte, deren Abkömmlinge indessen die Auffassung, sie sei ein zweites, isomeres Monochlorid, wohl berechtigt erscheinen lassen. Dieser Schluss erhielt weitere Bekräftigung durch die übereinstimmenden Ergebnisse der Analysen des derivirenden Amidammoniumsalzes und der Amidsäure mit den Forderungen der Theorie.

Die Einwirkung des Zinkstaubes auf die Chloride der Sulfoparabrombenzoëssäure ist ein Gemenge verschiedener Prozesse. Der eine derselben bewirkt die Reduction der reactionsfähigen Seitenketten, der andere verläuft sachlich gleich, nur mit der Aenderung, dass die Reduction im Stamme erfolgt; es wird Brom eliminirt. Die durch letztere Reaction erzielten Produkte verhüllen und trüben die Ergebnisse der verhältnissmässig glatten ersteren. Da die Elimination des Broms indessen nur sehr langsam verläuft, so gelingt es die Körper in reinem Zustande zu erhalten. Von wesentlichem Einfluss auf die Resultate des Processes ist demnach seine Dauer. Ein ferner beeinflussender Umstand liegt darin, ob man die alkoholische Lösung des Chlorides zum Zinkstaub bringt oder ob man die Chloride allmählich zu mit Alkohol übergossenem Zinkstaub trägt. Zu meinen Versuchen verwendete ich immer das Gemenge der Chloride.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die Zinksalze, welche nach Unterbrechung der Reaction dem Zinkstaube beigemischt waren, sowie auf die in Alkohol löslichen Körper. Es ist mir gelungen folgende Substanzen als Produkte der Reaction zu gewinnen und ihre Trennung zu bewerkstelligen: Sulfibrombenzoëssäure, Brombenzaldehydsulfonsäure, Sulphydrobrombenzoëssäure und Sulphydrobrombenzaldehyd. Ferner konnten regenerirte Sulfoparabrombenzoëssäure, sowie, in einem Prozesse, ein öliger Körper abgeschieden werden. Die Eigenschaften des letzteren liessen eine Untersuchung nicht räthlich erscheinen. Die ziemlich complicirte Trennung setzte mich indessen in den Stand ein Verfahren zur Gewinnung der einzelnen Körper zu erschliessen, welches mit dem von Otto (S. 1584) viel Uebereinstimmendes hat.

Trägt man Zinkstaub in kleinen Antheilen zu dem sich in Alkohol eben lösenden Gemenge der Chloride und erwärmt nach einiger Zeit nur so lange am Rückflusskühler, bis der zuerst entsandene graue Brei sich zum Theil gelöst hat, was schnell erfolgt und filtrirt, so enthält die alkoholische Lösung neben Chlorzink die Zinksalze der Sulfbrombenzoësäure und der Brombenzaldehydosulfinsäure. Kocht man längere Zeit am Rückflusskühler, so geht die Reaction weiter und es werden die Sulphydratabkömmlinge der Parabrombenzoësäure und des Parabrombenzaldehyds gebildet.

Sulfiparambrombenzoësäure. Die Säure wird durch Zersetzen ihres Bariumsalses mit Schwefelsäure gewonnen. Sie krystallisirt in kleinen, spröden, farblosen Nadeln, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter lösen. Man erhält sie am schönsten, wenn man der wässrigen Lösung etwas Salzsäure oder Schwefelsäure beifügt. Sie bildet alsdann halbzöllige, ziemlich dicke, ausserordentlich spröde, wasserfreie Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt die Säure unter Zersetzung und Schwärzung. Dabei entweichen geringe Mengen Parabrombenzoësäure. Die Art des Erhitzens ist von Einfluss auf diese Zersetzung. Erhitzt man die Säure rasch, so erfolgt dieselbe erst bei  $245 - 248^{\circ}$ , hält man die Temperatur andauernd auf  $238 - 239^{\circ}$ , so schmilzt die Säure allmählich aber gleichfalls zersetzt. Sie ist zweibasisch.

Das neutrale Bariumsals löst sich in warmem und kaltem Wasser sehr leicht. Aus der stark eingeeengten, wässrigen Lösung krystallisirt es in kleinen, wasserfreien Nadeln. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.3503 Gr. Bariumsals lieferten 0.2037 Ba SO<sub>4</sub> entspr. 34.19 pCt. Ba.

Die Formel  $C_6 H_3 Br \left\{ \begin{array}{l} SO_2 \\ CO_2 \end{array} \right\}$  Ba verlangt 34.25 pCt. Ba.

Versetzt man die heisse, verdünnte Lösung des neutralen Bariumsalses mit einer kleinen Menge Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit klar. Nach einiger Zeit erfolgt die Abscheidung langer Nadeln, welche sich um ein gemeinsames Centrum gruppieren. Der Körper erwies sich als das saure Bariumsals.

0.38 Gr. verloren bei  $150^{\circ}$  0.0182 Gr. H<sub>2</sub>O = 4.79 pCt. H<sub>2</sub>O.

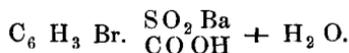
0.36 Gr. lufttrocknes Sals lieferten 0.1205 Ba SO<sub>4</sub> entspr. 19.50 Ba.

Die Elementaranalyse dieses Salses ergab:

0.2716 Gr. Substanz lieferten 0.2367 Gr. CO<sub>2</sub>

= 23.76 pCt. C und O 0.590 Gr. H<sub>2</sub>O = 2.04 pCt. H.

Aus diesen Daten berechnet sich für das lufttrockne Sals die Formel:



Diese verlangt: 4.88 pCt. H<sub>2</sub>O, C = 23.96 pCt., H = 1.71 pCt., Ba = 19.54 pCt.

Das neutrale Kalksalz ist in kaltem und warmem Wasser so leicht löslich, dass es nicht in zur Analyse geeignetem Zustande gewonnen werden konnte. Bei Zusatz von Salzsäure zur heissen, wässrigen, verdünnten Lösung des Körpers scheiden sich nach wenig Augenblicken lange Nadeln des sauren Kalksalzes aus.

0.3772 Gr. Subst. verloren bei  $150^{\circ}$  0.0779 Gr.  $H_2O = 20.64$  pCt.  $H_2O$ ,  
0.1936 Gr. trocknes Salz lieferten 0.456 Gr.  $CaSO_4 = 6.93$  pCt. Ca.

Die Formel  $C_6H_3Br \begin{matrix} SO_2 \\ COOH \end{matrix} Ca + 4H_2O$  verlangt 20.22 pCt.  $H_2O$  und 7.04 pCt. Ca.

Die Bildung der Sulfbrombenzoësäure beweist, dass das bei  $176^{\circ}$  schmelzende Monochlorid die Zusammensetzung  $C_6H_3Br \begin{matrix} SO_2 \\ COOH \end{matrix} Cl$  besitzt. —

Brombenzaldehydosulfonsäure. Entsteht in sehr untergeordneter Menge neben der vorhin beschriebenen Säure. Ihr Zinksalz ist ebenfalls in Alkohol löslich. Die Säure schmilzt in siedendem Wasser, so lange sie nicht vollkommen rein ist. Sie scheint in geringem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, wenigstens beobachtet man einen eigenthümlichen, entfernt an Bittermandelöl erinnernden Geruch. Man erhält sie am leichtesten in völlig reinem Zustand, wenn man zur heissen, etwas verdünnten Lösung des reinen Natronsalzes etwas Salzsäure fügt. Sie bildet alsdann vollkommen farblose, sehr lange, breite Spiesse, welche constant und momentan bei  $131^{\circ}$  schmolzen. Von einer warmen, concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron wird die Säure leicht aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung lange Nadeln eines Doppelsalzes aus, welches bei  $78^{\circ}$  schmilzt.

Die Säure lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

0.1884 Gr. Substanz ergaben 0.2318 Gr.  $CO_2 = 33.55$  pCt. C und  
0.0395 Gr.  $H_2O = 2.33$  pCt. H.

Die Formel  $C_6H_3Br \begin{matrix} SO_2 \\ COH \end{matrix} H$  verlangt 33.72 pCt. C. u. 2.01 pCt. H.

Das neutrale Bariumsalz krystallisirt in grossen, prachtvollen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich. Bringt man die Krystalle zum Trocknen auf Papier, so werden sie sehr schnell matt und undurchsichtig, ohne jedoch Wasser zu verlieren. Nach circa  $\frac{3}{4}$  Stunden sind sie zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Diese Erscheinung kann man momentan in folgender Weise hervorrufen. Man packt einen klaren Krystall mit einer Pincette und ritzt ihn leise quer der Längsrichtung. Sofort wird der Krystall durch die ganze Masse weiss und zerspringt zu einem Pulver.

0.6934 Gr. Salz verloren bei  $145^{\circ}$  0.0874 Gr.  $H_2O = 12.62$  pCt.  $H_2O$ ,  
0.2435 Gr. getrocknet. Salz lieferten 0.894 Gr.  $BaSO_4 = 21.56$  pCt. Ba.

Die Formel  $C_6H_3Br \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} ba \\ H \end{matrix} + 2\frac{1}{2} H_2O$  verlangt 12.44 pCt.  $H_2O$  und 21.64 pCt. Ba.

Die Bildung der Brombenzaldehydosulfonsäure findet ihre Erklärung nur durch die Annahme der Existenz des von mir lange umsonst gesuchten Dichlorides  $C_6H_3Br \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ , welches mir entweder früher entgangen sein muss oder bei den damaligen Darstellungen wirklich nicht entstanden ist. Ich habe leider das zu diesen Versuchen verwendete Chlorid nicht untersucht, kann aber auch beim Uebersehen der von mir früher beobachteten Thatsachen nicht die Annahme wagen, das zweite isomere Monochlorid wäre etwa nur stark verunreinigtes Dichlorid gewesen. Zur sichern Entscheidung dieser Frage fehlt mir das Material und muss ich es mir mit dem sichern Nachweis genügen lassen, dass in der Muttersubstanz der Brombenzaldehydosulfinsäure mindestens ein Chloratom in der Carboxylgruppe steht. —

Hydrosulfbrombenzaldehyd und Hydrosulfbrombenzoesäure. Diese Körper entstehen gleichzeitig mit den oben beschriebenen aber in um so grösserer Menge, je länger die Dauer der Reaction. Sie bilden in Alkohol und Wasser vollkommen unlösliche Zinksalze, bleiben demnach dem Zinkstaube beigemeut. Sie werden durch Behandeln desselben mit Salzsäure und Aufnahme in Aether gewonnen. Das Gemenge dieser selbst in heissem Wasser nur in sehr geringem Grade löslichen Körper bildete die von mir S. 803 beschriebene Substanz. Die Reinigung und Trennung dieser Materien war eine äusserst mühsame Operation, welche noch besonders in Folge der leichten Veränderlichkeit des Materials erschwert wurde. Am leichtesten bewirkt man die Trennung der Säuren durch Behandeln der verdünnten ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium. Es bildet sich ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist. In kochendem Wasser löst er sich in nur geringem Grade. In dem Waschwasser bleibt das Bariumsalz eines andern organischen Körpers, welcher durch Ausfällen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Unterlässt man letztere Operation so bleibt der Niederschlag barythaltig.

Das gefällte Bariumsalz kann unter keinen Umständen krystallisirt erhalten werden. Lässt man seine siedend heisse, wässrige Lösung erkalten, so fällt es ebenfalls nur in Flocken oder Krusten aus. Wiederholt mit Wasser behandeltes Salz lieferte bei der Analyse 6.15 pCt.  $H_2O$ , welche beim Erhitzen von  $110-150^\circ$  entweichen. Bei  $100^\circ$  getrocknetes Salz lieferte 22.15 pCt. Ba. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Suspension des Salzes in viel kochendem Wasser gewinnt man die Säure in Form weicher, zusammengeballter

Klumpen, welche beim Abgiessen der Flüssigkeit sofort erhärten und zerfallen. Diese Substanz wurde andauernd mit warmem Wasser ausgewaschen, ein Theil in etwas Ammoniak gelöst und von Neuem das Barytsalz bereitet. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 22.29 pCt. Ba. Der Rest der Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Der Körper schied sich in Form von harten, krystallinischen Krusten aus, welche abgewaschen und nach dem Trocknen wieder aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Hierbei machte ich die eigenthümliche Beobachtung, dass sich jetzt ein Theil der Substanz nicht mehr lösen wollte, eine Erscheinung, welche sich bei jedem weiteren Umkrystallisiren wiederholte und eine Zersetzung andeutete. Der ungelöst bleibende Theil löst sich auch nur schwer in Aether. Aus wiederholt umkrystallisirter Substanz wurde in der beschriebenen Weise das Bariumsalz dargestellt, dieses bei 100° getrocknet und 22.40 pCt. Ba gefunden. Erst später beobachtete ich die Löslichkeit der Säure in saurem schwefligsaurem Natron. Aus dieser Verbindung abgeschiedene Säure lieferte beim Umwandeln in das Bariumsalz nach dem Trocknen bei 100°, 22.56 pCt. Ba.

In ganz entsprechender Weise habe ich jeweilig das Kalksalz bereitet, dieses bei 120° getrocknet und analysirt. Ich fand 7.99 pCt. Ca, 7.88 pCt. Ca und 8.13 pCt. Ca.

Die Analyse der Säure ergab folgende Zahlen:

Nur mit Wasser behandelt: C = 38.29 pCt. und 2.19 pCt. H.

Wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt: C = 38.76 pCt. und 2.64 pCt. H.

Die Brom- und Schwefelbestimmungen dürfen nicht nach Carius gemacht werden, denn ich habe bei verschiedenen Operationen mit demselben Material ganz verschiedene Werthe erhalten. Die Temperatur, Menge der angewendeten Säure, Zeitdauer der Einwirkung spielen mächtige Factoren. Den Bromgehalt fand ich beim Glühen der Substanz mit gebranntem Marmor im Mittel zu 36.60 pCt. Die Schwefelbestimmung konnte ich in folgender Weise ausführen. In ein Gemenge von schmelzendem Aetzkali und kohlen-saurem Kali trägt man successive ein Gemisch der Substanz mit kohlen-saurem Kali und fügt erst, nachdem das Ganze zusammengeschmolzen ist, vorsichtig eine Mischung von kohlen-saurem Kalium und Salpeter zu. Ich erhielt 15.31 pCt. S.

Die ammoniakalische Lösung des Körpers, die Lösungen seiner Baryt- und Kalksalze geben mit Quecksilberchlorid einen in Wasser vollkommen unlöslichen Niederschlag. Die Substanz zersetzt sich bei 240°.

Die Analysen des Körpers und seine Eigenschaften (mit Ausnahme des hohen Zersetzungspunktes) stimmen am besten mit der Formel  $C_6 H_3 Br \begin{matrix} S H \\ CO II \end{matrix}$ . Diese verlangt 38.71 pCt. C., 2.3 pCt. H, 36.86

pCt. Br und 14.74 pCt. S. Den Formeln  $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} S^{ba} \\ COH \end{smallmatrix} + H_2O$  und  $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} S^{ca} \\ COH \end{smallmatrix}$  entsprechen resp. die Werthe 5.95 pCt.  $H_2O$ , 22.61 pCt. Ba und 8.47 pCt. Ca.

Ich glaube indessen kaum den Körper absolut rein in Händen gehabt zu haben.

Aus den Mutterlaugen des Bariumsalses vorstehend beschriebenen Körpers konnte auf schon früher erwähnte Weise eine Säure gewonnen werden. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, schwerer in siedendem Eisessig, fast nicht in Wasser. Die Säure schmilzt bei 229 bis 230° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei wenig niedriger Temperatur zu einer gelblichen Masse erstarrt. Das Schmelzen erfolgt momentan. Die mit Ammoniak erzielte neutrale Lösung der Säure, die Lösung des neutralen Bariumsalses geben mit Quecksilberchlorid in Wasser vollkommen unlösliche Niederschläge. Das getrocknete, leicht lösliche Barytsalz enthält 37.38 pCt. Ba.

Die Säure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

$C = 35.57$  pCt.,  $H = 2.31$  pCt. Der Formel  $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} SH \\ COOH \end{smallmatrix}$  entsprechen die Werthe 36.05 pCt. C und 2.14 pCt. H. Das Bariumsals dieser Säure verlangte 37.23 pCt. Ba.

Die mitgetheilten Resultate erscheinen mir als genügender Beweis für die Sulhydratnatur der beregten Körper.

Regenerirte Sulfoparabrombenzoësäure. Diese Säure krystallisirte in langen, prismatischen Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser. Ihr Bariumsals lieferte bei 150° getrocknet und analysirt 32.88 pCt. Ba. Die Theorie verlangt 32.81 pCt. Ba.

Auch Natriumamalgam habe ich auf die Chloride einwirken lassen und zwar sowohl in alkoholischer als auch wässriger Lösung. Im ersteren Falle konnte ich von analysirbaren Produkten nur das saure sulfoparabrombenzoësäure Natrium aufgreifen. Gef. 9.85 pCt.  $H_2O$  und 7.44 pCt. Na. Der Formel  $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} SO_3Na \\ COOH \end{smallmatrix} = 2 H_2O$  entsprechen 10.62 pCt.  $H_2O$  und 7.59 pCt. Na. Bei der Untersuchung der wässrigen Lösung konnten verschiedene Körper isolirt werden, so Benzoësäure, zwei Substanzen von mercaptanartigem Charakter, deren Eigenschaften indessen eine Untersuchung nicht anriethen. Ein mit  $BaCl_2$  erzielter Niederschlag lieferte getrocknet: 29.52 pCt. Ba. Salpetersäure oxydirt und nitirt diese Körper. Ein saures, unreines Natronsalz enthielt 9.02 pCt. Na.

Ich sehe mich hiermit genöthigt, das Studium dieser zu kostbaren Substanzen abzubrechen.

Bonn, 25. November 1876.