

116. Werner Kelbe: Ueber die Verdrängung der Sulfogruppe durch Chlor.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Politechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. März.)

Als ich vor einiger Zeit gezeigt hatte, dass aus der *m*-Isocymolsulfosäure die Sulfogruppe sich mit Leichtigkeit durch Brom verdrängen lasse, so leicht, dass sich diese Reaktion zur Darstellung zweier isomerer Bromcymole anwenden lässt, lag Nichts näher, als die gleiche Reaktion auch mit Chlor zu versuchen.

Wie vorauszusehen war, wirkte Chlor ganz dem Brom ähnlich, nur energischer auf die Cymolsulfosäure ein.

In die wässrige Lösung der Cymolsulfosäure, die sich in einer dickwandigen, mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Flasche befand, wurde unter Abkühlung mit Eis Chlor eingeleitet, bis sich ziemlich beträchtliche Mengen von Chlorhydrat abgeschieden hatten. Die Flasche wurde nun fest verschlossen, und im Wasserbade auf 40° C. erwärmt. Das Chlorhydrat verschwand, und nach kurzer Zeit schon trübte sich die Flüssigkeit milchig, infolge von Ausscheidung kleiner Oeltröpfchen, die sehr bald zu grossen Tropfen am Boden zusammenflossen.

Nachdem die grüne Farbe des Chlors verschwunden war, wurde die Flasche abgekühlt, und geöffnet; das Chlor war völlig verschwunden, dagegen entströmte der Flasche ein angenehmer an Fenchel erinnernder Geruch.

Die Oeltropfen erstarrten über Nacht zu krystallinischen Massen, die reichlich mit einem Oel durchtränkt waren. Durch Absaugen wurden die Krystalle von einem gelben Oel getrennt, und in wenig siedendem Weingeist gelöst. Sie schieden sich beim Erkalten in schönen langen Nadeln wieder ab. Dieselben schmolzen bei 158.5° C., und sublimirten leicht.

Diese Nadeln sind gegen chemische Einwirkungen ausserordentlich widerstandsfähig, deshalb ist es mir auch noch nicht gelungen, eine Analyse davon zu machen. Beim Glühen mit Kalk sowohl, als auch mit Bleichromat sublimirten wesentliche Mengen unzersetzt aus den Röhren heraus. Nach tagelangem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 150°, erwies sich ein grosser Theil immer noch unverändert. Als die Röhren deshalb auf 180—190° erhitzt wurden, zeigte sich, dass auch dann nach einigen Tagen immer noch unzersetztes Chlorcymol vorhanden war, bei längerem Erhitzen aber zersprangen die Röhren. Beispielsweise wurden 0.7532 g mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat mehre Tage lang auf 180° erhitzt. Es hatten sich 1.1464 g Chlorsilber gebildet. Das noch unzersetzt gebliebene Chlor-

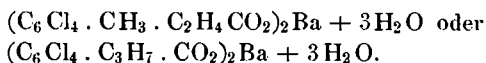
cymol war mit abfiltrirt und dem Chlorsilber mittelst Alkohol entzogen. Nach Verjagen des Alkohols hinterblieben 0.2406 g Chlorcymol. Das Chlorsilber stammte also von nur 0.5126 g Chlorcymol. Daraus ergibt sich ein Chlorgehalt von 55.3 pCt. Für $C_6Cl_4 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7$ berechnen sich 52.2 pCt. Auf Genauigkeit soll diese Analyse selbstverständlich keinen Anspruch machen.

Weder Chromsäuremischung, noch verdünnte, noch concentrirte Salpetersäure, noch Kaliumpermanganatlösung verändern das Chlorcymol in irgend einer Weise. In Eisessig gelöst und mit Chromsäureanhydrid erwärmt wird es dagegen völlig verbraunt.

Auf heisser rauchender Schwefelsäure schmilzt es, färbt die Schwefelsäure blau, löst sich aber nicht, und erstartet beim Erkalten unverändert wieder.

Auch von Brom wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, erst wenn es geschmolzen und auf 150° erhitzt wird, liefert es mit Brom ein dickes zähes Oel, welches in der Kälte harzartig erstarrt. Der ätherischen Lösung derselben wurde durch Natronlauge der Bromwasserstoff entzogen, der Aether dann abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, und mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat gemischt. Unter freiwilliger Erwärmung fand eine reichliche Ausscheidung von Bromkalium statt. Aus der filtrirten und mit Wasser verdünnten Lösung schied sich eine harzartige Masse aus, welche sich nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge erst bei 150° von verdünnter Salpetersäure oxydiren liess, und dann sich grösstentheils in Barytwasser löste.

Aus dieser Lösung wurde nach Entfernung des überschüssigen Baryts beim Eindampfen ein gut krystallisirendes Salz erhalten, welches 16.54 pCt. Baryum enthält. Dieser Baryumgehalt passt annähernd für die Verbindungen:



Für diese berechnen sich 16.01 pCt. Baryum.

Danach kann man annehmen, dass das in Frage stehende Chlorcymol ein Tetrachlorcymol $C_6Cl_4 \cdot \overset{CH_3}{C} \cdot C_3H_7$ ist. Zu der gleichen Annahme führt auch die Untersuchung der gleichzeitig entstehenden Chlorcymolsulfosäure.

Die vom Chlorcymol abgegossene Lösung theilte sich mit Aether geschüttelt in drei Schichten. Die obere war Aether, der noch etwas Chlorcymol enthielt, die untere enthielt Schwefelsäure, Bromwasserstoff und etwas Aether, die mittlere dagegen war eine concentrirte Lösung der Chlorcymolsulfosäure. Die letztere liefert mit Natriumcarbonat neutralisirt (Baryumcarbonat eignet sich nicht, weil das Baryumsalz

zu schwer löslich ist), ein gut in Blättchen krystallisirendes Natriumsalz. 1.533 g desselben lieferten 0.314 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_6Cl_3 \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \leftarrow C_3H_7 \\ \searrow SO_2ONa \end{array}$	Gefunden
Na 6.77	6.63 pCt.

Demnach ist die Verbindung das Natriumsalz der Trichlorcymolsulfosäure.

Nimmt man an, dass das obige Chlorcymol entstanden ist durch Verdrängung der Sulfogruppe durch Chlor, so erklärt sich auch die Zusammensetzung desselben.

Die Lösung des trichlorcymolsulfosauren Natriums in Wasser liefert bei etwa 50—70° mit Brom behandelt ein aus Alkohol in schönen langen Nadeln krystallisirendes Bromderivat, das bei 65° schmilzt.

Seiner Bildungsweise nach ist es voraussichtlich Bromtrichlorcymol $C_6Cl_3Br \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \leftarrow C_3H_7 \end{array}$.

Karlsruhe, März 1883.

117. Werner Kelbe: Ueber die oxydirende Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf das *m*-Isobutyltoluol.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

Im Allgemeinen nimmt man an, dass die Wirkung der verdünnten Salpetersäure auf die Homologen des Benzols so verläuft, dass wenn mehrere Seitenketten vorhanden sind, immer nur eine und zwar die längere zuerst oxydirt wird. In den so entstehenden einbasischen Säuren ist von allen Kohlenstoffatomen der oxydirten Seitenkette nur das übrig geblieben, welches unmittelbar mit dem Benzolkern verknüpft war, die Seitenkette ist, mag sie so lang sein, wie sie will, in die Carboxylgruppe umgewandelt. Die Umwandlung einer endständigen Methylgruppe einer Seitenkette gelingt nicht.

Von dieser Regel sind bis jetzt nur zwei Ausnahmen beobachtet, nämlich die Oxydation eines Chlorcymols (aus Thymol mittelst Phosphorchlorid) zu *o*-Chlor-*p*-Methylhydrozimmtsäure¹⁾ und die Oxydation des Dibrom-*p*-Cymols zu einer Säure von der Zusammensetzung entweder:

$C_6H_7 \cdot C_6H_2Br_2COOH$ oder $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2---CH_2---COOH$ ²⁾.
Diese letztere Oxydation wurde mit Chromsäure ausgeführt.

¹⁾ Gerichten. Diese Berichte XI, 365.

²⁾ Claus und Wimmel. Diese Berichte XIII, 903.