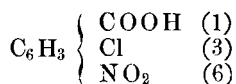


zwei isomeren Chlornitro- und Bromnitrobenzoësäuren wohl die Constitution:



zuschreiben darf.

Tübingen, den 7. März 1884.

#### 140. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxysulfide.

[Dritte Mittheilung.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 10. März; vorgetragen durch Eug. Sell.)

Wie aus zwei vorhergehenden Mittheilungen ersichtlich<sup>2)</sup>, suchten wir durch Einwirkung von Chlor auf Aethyl- und Orthopropylsulfonverbindungen nach, wie weit eine Sulfongruppe ihren Einfluss in einem organischen Molekül ausdehnen kann. In derselben Absicht wurde die Einwirkung des Chlors auf die resp. Amylsulfonverbindungen untersucht.

##### I. Einwirkung von Chlor auf Amylsulfonsäure.

Das Chlor wirkt auf Amylsulfonsäure ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H}$ ) nur unter Einfluss eines starken Lichtes. Man erhält Monochloramylsulfonsäure ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClSO}_3\text{H}$ ), Chlorsulfosäure und eine Chlorverbindung des Amyls. Durch Substituierung mehrerer Wasserstoffatome der Amylsulfonsäure durch Chlor bewirkt man die Austreibung der Sulfongruppe, was wir schon in unseren früheren Untersuchungen beobachtet hatten und kürzlich durch H. Werner für die aromatischen Verbindungen bestätigt worden ist<sup>3)</sup>.

##### II. Einwirkung von Trichlorjod auf Amylsulfonsäure.

Die Säure wurde mit Trichlorjod in zugeschmolzenen Röhren auf  $130^\circ$  erhitzt.

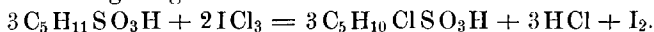
Wenn die Körper in solchen Verhältnissen zusammengemengt worden sind, dass nur die Substitution eines Wasserstoffatoms erreicht werden soll (nach folgender Gleichung  $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H} + 2\text{ICl}_3 = \dots$ ), so bilden sich Chlorwasserstoffsäure, Monochloramylsulfonsäure,

<sup>1)</sup> Ausführlich: Bull. de l'Académie de Belgique (3) t. VII, No. 1, 1884.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 445 und XVI, 326.

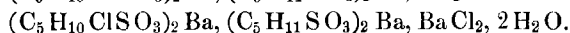
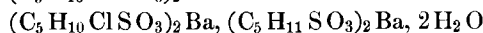
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 617.

Trichlorpentan  $C_5H_9Cl_3$ , Tetrachlorpentan  $C_5H_8Cl_4$  und Chlorsulfonsäure. Die Reaktion ist also nicht einfach und kann nicht durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die zuerst gebildete Monochlorsulfonsäure reagiert nochmals mit Trichlorjod, so dass durch Einführung mehrerer Chloratome die Sulfo-Gruppe ausgetrieben wird. Chlor unter Einfluss des Sonnenlichtes und Trichlorjod wirken also auf Amylsulfonsäure auf ähnliche Weise ein, nur dass die Einwirkung des Chlorjods lebhafter ist.

Wir stellten das Baryumsalz der Monochlorsulfonsäure dar. Jenes Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol auf, krystallisiert schwierig und bildet mit Chlorbaryum und Amylsulfonsäure molekulare Verbindungen. Die durch folgende Formeln ausgedrückten Salze wurden rein erhalten und analysirt:



Ist aber dagegen das Trichlorjod im Ueberschuss ( $3 C_5H_{11}SO_3H$  und  $22 ICl_3$ ), so bilden sich Dichlor- und Monochlorsulfonsäure, viele Chlorverbindungen des Amylens, Hexachlor- und Tetrachlorkohlenstoff, Chlorosulfonsäure und Chlorwasserstoffsäure. Dadurch dass sich eine Dichlor- und keine Trichlorsäure bildet, kann man zu dem Schluss geführt werden, dass die Einführung eines dritten Chloratoms in das Molekül die Ausscheidung der Sulfo-Gruppe bewirkt.

Die Amylsulfonsäure reagiert also anders mit Chlor als die niederen Homologe, denn in denselben Bedingungen bilden diese nur sehr wenig Monochlorsäuren, dagegen viele Chlorkohlenstoffverbindungen; jedenfalls konnten keine Dichlorsäuren isolirt werden.

### III. Einwirkung von Chlor auf Diamylsulfon.

Das Chlor scheint nicht direkt mit Diamylsulfon zu reagieren; dem Sonnenlicht ausgesetzt lässt sich durch Entweichen von Salzsäure eine Zersetzung wahrnehmen, aber diese hört bald auf; auch war es uns unmöglich die Zersetzungsprodukte zu trennen.

Die Anwendung des Trichlorjods giebt ein besseres Resultat. Nach Erwärmung in zugeschmolzenen Röhren auf  $130^\circ$  erhält man:

- a) Monochlordiamylsulfon  $(C_5H_{10}Cl)SO_2(C_5H_{11})$ , eine bei  $330^\circ$  siedende schwere Flüssigkeit;
- b) Dichlordiamylsulfon  $(C_5H_{10}Cl)SO_2(C_5H_{10}Cl)$  oder  $(C_5H_9Cl_2)SO_2(C_5H_{11})$ , welches ohne Zersetzung nicht destillirt werden kann;
- c) eine grosse Quantität Tri- und Tetrachlorverbindungen des Amylens, sowie Sulfurylchlorid.

So viel wir wissen, sind die Chlorsulfonverbindungen bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Diese Verbindungen sollen später näher untersucht werden.

Es ist leicht ersichtlich, dass das Trichlorjod auf dieselbe Weise auf Diamylsulfon und Amylsulfonsäure einwirkt; die Bildung von  $C_5H_{10}Cl \cdot SO_2 \cdot C_5H_{11}$  und  $(C_5H_{10}Cl)_2SO_2$  beweist, dass in einem Molekül ein oder zwei Chloratome neben einer Sulfogruppe bestehen können.

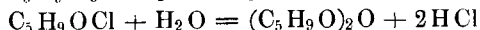
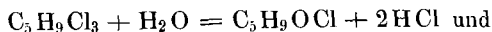
#### IV. Einwirkung von Chlor auf Amyloxysulfid $(C_5H_{11})_2SO$ .

Wir liessen Chlor auf Amyloxysulfid bei Anwesenheit von Wasser einwirken, um dieselben Bedingungen wie bei den Aethyl- und Orthopropylloxysulfiden beizubehalten.

Es wurden gebildet:

1. das Chloranhydrid der Amylsulfonsäure  $C_5H_{11}SO_2Cl$ ,
2. Amylsulfonsäure,
3. Monochloramylsulfonsäure,
4. eine grosse Quantität Diamylsulfon,
5. Valeriansäureanhydrid,
6. Valeriansäure,
7. Monochlorvaleriansäure,
8. das Chloranhydrid der Valeriansäure,
9. ein Gemenge von Tri- und Tetrachloramylenderivaten  
( $C_5H_9Cl_3$  und  $C_5H_8Cl_4$ ),
10. Salzsäure u. s. w.

Die Gegenwart dieser Körper wurde durch Analyse nachgewiesen. Die Bildung der Valeriansäurederivate findet wohl ihren Grund in der Entstehung von  $C_5H_9Cl_3$  und  $C_5H_8Cl_4$ , denn wir haben nachweisen können, dass



$C_5H_8Cl_4$  ähnliche Reaktionen giebt.

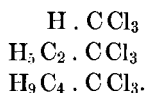
Es ist nebenbei zu bemerken, dass wir früher bei der Einwirkung von Chlor auf Propylloxysulfid die Bildung von Propionsäure aus Trichlorpropan haben beobachten können.

Die Einwirkung von Chlor auf Amyloxysulfid bei Anwesenheit von Wasser kann durch folgende Reaktionen kurz erläutert werden:

1.  $(C_5H_{11})_2SO + 4Cl_2 + H_2O = C_5H_{11}SO_2Cl + C_5H_9Cl_3 + 4HCl$ ,
2.  $(C_5H_{11})_2SO + Cl_2 + H_2O = (C_5H_{11})_2SO_2 + 2HCl$ ,
3.  $C_5H_{11}SO_2Cl + H_2O = C_5H_{11}SO_3H + 2HCl$  und
4.  $C_5H_9Cl_3 + H_2O =$  (siehe oben).

Es folgt aus diesen Untersuchungen, dass die Amylsulfonverbindungen mehr Neigung haben Chlorverbindungen zu bilden als die resp. niederen Homologe.

Wir wollen jedoch dadurch nicht behaupten, dass die Amylgruppe eine zu grosse sei, um sich dem Einflusse der Sulfongruppe ganz zu unterwerfen. Es geht nämlich aus der Natur der erhaltenen Chlorverbindungen hervor, dass bei der Substituierung eines Wasserstoffatoms im Molekül das Chlor stets an das mit der Sulfongruppe verbundene Kohlenstoffatom antritt: als Beweis diene die Nichtbildung des Taurins  $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , sondern die Entstehung eines Isomeren desselben  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  aus der Monochloräthylsulfonsäure; und dass die durch Austreibung der Sulfongruppe erhaltenen Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sämmtlich Homologe des Chloroforms sind.



Diese Untersuchungen werden mit anderen Sulfonverbindungen weiter durchgeführt.

#### 141. Ludwig Knorr: Synthese von Chinolinderivaten.

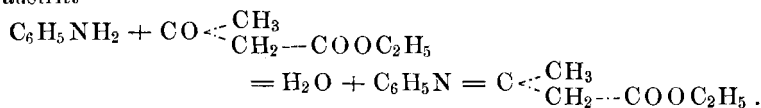
[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. März.)

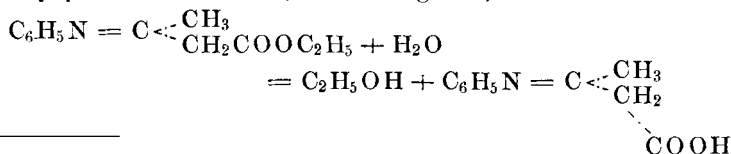
Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich eine Synthese mitgeteilt, welche zu Chinolinderivaten führt, die sowohl im Benzol- als Pyridinkern substituiert sein können.

Es gelingt leicht, die Phasen der Reaktion einzeln zu verfolgen. Anilin und Acetessigester z. B. reagiren in folgender Weise:

1. In der Kälte schon condensiren gleiche Moleküle unter Wasserantritt



2. Beim Erhitzen unter Druck wirkt das gebildete Wasser verseifend auf die Aethergruppen und unter Alkoholaustritt entsteht die Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure (Anilacetessigsäure):



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2593.