

251. Ad. Claus und L. Tonn: Zur Kenntniss der Sulfonsäuren des Isopropylbenzols.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 28. April.)

Es ist zuerst von Spica¹⁾ beobachtet worden, dass beim Sulfoniren des Cumols neben der schon lange bekannten Cumol-*p*-Sulfonsäure noch eine zweite Sulfonsäure entsteht, welche durch ihr leichter lösliches und mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisirendes Barytsalz charakterisirt ist. Ich habe später in Gemeinschaft mit Woge²⁾ nachgewiesen, dass während diese zweite, wir nennen sie in üblicher Weise, Cumol- β -sulfonsäure, beim Sulfoniren in niedriger Temperatur nur in verhältnissmässig geringer Menge neben *p*-Sulfonsäure entsteht, sie im Gegentheil in vorwiegender Menge erhalten wird, wenn das Sulfoniren bei 100° C. ausgeführt wird. Die Trennung der beiden Sulfonsäuren ist keine leichte: Sie gelingt am besten durch die Barytsalze, doch ist eine wiederholte Combination von fraktionirter Krystallisation mit fraktionirtem Auflösen der einzelnen Krystallfraktionen in kaltem Wasser nöthig, um zu den vollkommen reinen Verbindungen zu gelangen. Namentlich gern krystallisirt ein Gemenge beider Salze in Form von, aus Nadelchen bestehenden, harten, warzenförmigen Aggregaten aus, das in Betreff seiner Löslichkeit in kaltem Wasser zwischen den beiden Barytsalzen steht. In den bei 16° C. gesättigten Lösungen fanden wir den Gehalt an wasserfreiem Salz für den cumol-*p*-sulfonsauren Baryt³⁾: = 4.5 — 4.34 — 4.23 — 4.7 pCt.; für den cumol- β -sulfonsauren Baryt: = 16.41 — 16.8 — 16.23 — 16.61 — 16.60 pCt.; für das Gemenge: = 8 — 9 pCt.

Interessant ist es, dass die *p*-Sulfonsäure nicht nur durch Erhitzen auf 100° C. in die β -Sulfonsäure übergeht, sondern dass das Gleiche auch erfolgt, wenn das kalt bereitete Sulfonirungsgemisch längere Zeit, mehrere Wochen lang, bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen bleibt. 150 g Cumol wurden mit 375 g Schwefelsäurehydrat (1 Molekül : 3 Molekülen) unter Vermeidung von Erwärmung drei Stunden lang geschüttelt; dann wurde das Gemisch in drei gleiche Theile getheilt: Der I. Theil wurde sofort mit Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt, der II. Theil mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann in gleicher Weise ver-

¹⁾ Diese Berichte XII, 2367.

²⁾ Woge, Inauguraldissert., Freiburg i./Br. 1882.

³⁾ Jacobsen (Ann. Chem. Pharm. 146, 88) giebt an: »löslich in 30 Theilen Wasser bei 16° C.«; auch seine Angabe: »das Baryumsalz sei wasserfrei«, is zu berichtigen. Vgl. Fittig u. s. w., Ann. Chem. Pharm. 149, 329.

arbeitet, mit dem III. Theil geschah dasselbe erst, nachdem er 10 Wochen lang unter zeitweisem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen war.

Aus I wurden erhalten:

28 g schwerlösliches Salz,
17 g des Gemisches und
8 g leicht lösliches Salz.

Aus II wurden erhalten:

6 g schwerlösliches Salz,
15 g des Gemenges und
62 g leichtlösliches Salz.

Aus III endlich wurden erhalten:

15 g schwerlösliches Salz,
16 g des Gemisches und
45 g leichtlösliches Salz.

Die Cumol- β -sulfonsäure ist in Wasser ungemein löslich; ihre zum Syrup eingedampfte, wässrige Lösung lieferte bei längerem Stehen unter dem Exsiccator Krystalle in Form von kleinen Nadeln; dieselben scheinen Krystallwasser zu enthalten, sie sind aber noch zerfliesslicher, als die Krystallblättchen der isomeren α -Sulfonsäure; Versuche zur Schmelzpunktbestimmung ergaben keine sicheren Resultate.

Kali- und Natronsalt krystallisiren, im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen der α -Säure, in nadelförmigen Krystallen. Sie sind leicht löslich in Wasser und ziemlich löslich in Weingeist, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Auch das Barytsalt krystallisirt in Nadeln, die sich meist zu kleinen Warzen aggregiren. Es enthält, wie schon von Spica angegeben ist, $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Das Bleisalt wird ebenfalls in warzenförmigen Aggregaten erhalten, die aus mikroskopischen Nadelchen bestehen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $\text{Pb} \cdot (\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.8	5.6 pCt.

Das entwässerte Salz liess finden: Pb 33.8 pCt., berechnet 34.1 pCt. Es ist in Wasser leicht löslich, aber schon in verdünntem Alkohol ziemlich schwer löslich.

Das cumol- β -sulfonsaure Magnesium, $\text{Mg} \cdot (\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen, die nach dem Trocknen ein leichtes, lockeres Pulver bilden. Es ist in Wasser leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet für 8 H_2O
H_2O	25.38	25.44 pCt.

Das getrocknete Salz ergab (als pyrophosphorsaure Magnesia) 5.3 pCt. Magnesium, berechnet 5.5 pCt. Magnesium.

Das cumol- β -sulfonsaure Zink, $Zn \cdot (C_9H_{11}SO_3)_2 + 7 H_2O$, wird ebenfalls in schönen, glänzenden Krystallaggregaten, die aber aus Nadeln bestehen, erhalten. Es ist in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich. Seine Lösungen reagiren gegen Lakmus sauer.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	22.6	21.4 pCt.

Das getrocknete Salz liess finden: 14.7 pCt. Zink, berechnet 14.3 pCt.

Das cumol- β -sulfonsaure Kupfer, $Cu \cdot (C_9H_{11}SO_3)_2 + 8 H_2O$, krystallisirt in schönen, grossen, hellgrünen, glänzenden, säulenförmigen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, wie in verdünntem Alkohol. Auch seine Lösungen reagiren sauer.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	24.01	23.7 pCt.

Das entwässerte Salz ergab 13.29 pCt. Kupfer; berechnet 13.36 pCt. Kupfer.

Phosphorpentachlorid wirkt auf die scharf entwässerten Salze der Cumol- β -sulfonsäure, wie auf die der α -Sulfonsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft ein. Man behandelt die Reaktionsmasse gleichzeitig mit Aether und Wasser, und erhält aus der, mit Chlorcalcium entwässerten, ätherischen Lösung beim Eindunsten das Sulfonchlorid als ein, auch beim Abkühlen unter 0° C. nicht erstarrendes, gelbes, dickflüssiges Oel. Durch Behandeln der ätherischen Lösung mit trockenem Ammoniakgas haben wir das Cumol- β -sulfonamid dargestellt, welches in schönen, glänzenden, bei 127° C. (uncorrigirt) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Eine Bestimmung des Stickstoffs, in Form von Platinsalmiak, ergab 6.85 pCt. Stickstoff, während die Formel: $C_9H_{11} \cdot SO_2 \cdot NH_2$ 7.03 pCt. Stickstoff verlangt.

Das β -Sulfamid ist in Alkohol und Aether leicht löslich, von Wasser wird es nur wenig und erst bei lebhaftem Kochen aufgenommen. Aus allen diesen Lösungsmitteln werden ebenso, wie durch Sublimation, immer nadelförmige Krystalle erhalten¹⁾.

¹⁾ Die Angabe Spica's (Gazz. chim. 9, pag. 8), welche bis jetzt nicht in die deutsche Literatur übergegangen ist, der Schmelzpunkt dieses zweiten Cumolsulfonamids liege bei 95.5—96° C., kann sich nur auf ein ganz unreines Präparat beziehen. Beiläufig sei hier auch erwähnt, dass der Schmelzpunkt des Cumol- α -sulfamids zu 112° C. (uncorrigirt) von uns gefunden wurde, während R. Meyer und Baur (diese Berichte XII, 2240) denselben zu 107—108° C. angeben.

Was die Stellung der Sulfongruppe in der Cumol- β -sulfonsäure der Propylgruppe gegenüber anbetrifft, so hat Spica¹⁾ dieselbe durch Oxydation des Sulfamids mit Kaliumpermanganat und Schmelzen des erhaltenen Oxydationsproduktes (Sulfaminbenzoëssäure?) mit Kali zu bestimmen gesucht, und, da er bei der letzteren Reaktion Salicylsäure nachweisen konnte, geglaubt, dieselbe als die Orthostellung anzusprechen zu müssen. Der Sicherheit dieser Schlussfolgerung dürften sich Bedenken entgegenstellen lassen, und ich habe daher mit Hrn. Woge und später mit Hrn. Tonn die Oxydation der β -Sulfonsäure mit Salpetersäure und mit Chromsäure studirt, in der Voraussetzung, dass gemäss den Erfahrungen von Remsen²⁾ und von Hall und Remsen³⁾ unter der Einwirkung dieser Oxydationsmittel auf Orthosulfonsäuren überhaupt eine glatte Einwirkung, also die Bildung einer Sulfobenzoëssäure, nicht zu erwarten wäre. Auf die Oxydation mit Chromsäure werde ich später zurückkommen, da einige Versuche, deren Daten verloren gegangen sind, wiederholt werden müssen. Unter der Einwirkung von Salpetersäure erleidet die Cumol- β -sulfonsäure sehr leicht tiefergehende Zersetzung, so dass schon nach kurzem Kochen mit Salpetersäure von mittlerer Concentration Schwefelsäure gebildet ist. Auch Säure vom specifischen Gewichte 1.1 verwandelt beim lebhaften Kochen auf freiem Feuer den grössten Theil der Sulfonsäure in Schwefelsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure, während nur geringe Mengen einer andern organischen, schwefelhaltigen Säure erhalten werden, die durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist, und die wir daher noch nicht krystallisirt erhalten konnten. Oxydirt man mit noch verdünnterer Salpetersäure (spec. Gew. 1.05) und zwar so, dass man nur auf dem Wasserbad erwärmt und das verdampfte Wasser immer wieder ersetzt, dann gelingt es, die tiefergehende Zersetzung bis zu einer gewissen Grenze zu beschränken. Pikrinsäure wird dann gar nicht mehr gebildet, Schwefelsäure und Oxalsäure entstehen in bedeutend geringerer Menge, aber neben der, unter diesen Umständen freilich in günstigerer Ausbeute auftretenden, eben erwähnten Säure bleiben nun wieder beträchtliche Mengen von Cumol- β -sulfonsäure unverändert; und in der Trennung der beiden letzteren Säuren erwachsen neue Schwierigkeiten. Am besten gelingt die Trennung noch durch oft wiederholtes Ausschütteln der möglichst eingeeengten Oxydationsmasse mit Aether. Es hinterbleibt aus diesen Lösungen nach Entfernen der Oxalsäure eine dickflüssige, gelbgefärbte Substanz, die ihrem ganzen Verhalten und ihren Eigenschaften nach in der Hauptsache Metasulfobenzoëssäure sein dürfte. Auch die mit einem

¹⁾ Diese Berichte XII, 2368.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 178, 275.

³⁾ Diese Berichte X, 1090.

daraus dargestellten Barytsalz ausgeführte Analyse (gefunden 40.5 pCt. Baryum, berechnet 40.45 pCt. Baryum) stimmt mit dieser Schlussfolgerung überein, allein zu einer sichern Entscheidung möchten wir uns noch die weitere Untersuchung vorbehalten.

Freiburg, im April 1885.

**252. Ad. Claus und Th. Kramer: Ueber Nitro- und Amido-
derivate des Chinolins.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 28. April.)

Von Nitroderivaten des Chinolins sind bis heute drei bekannt: erstens *p*-Nitrochinolin, von La Coste¹⁾ synthetisch dargestellt, zweitens das *m*-Dinitrochinolin, gleichfalls von La Coste²⁾ synthetisch erhalten, und drittens das *o*-Nitrochinolin, welches von Königs³⁾ direkt aus dem Chinolin durch Nitrirung, aber auch auf dem Wege der Synthese von La Coste¹⁾ dargestellt worden ist.

Als wir die Nitrirung des Chinolins nach der Vorschrift von Königs wiederholten, haben wir gefunden, dass das *o*-Nitrochinolin nicht das einzige Produkt dieser Reaktion ist, sondern dass je nach Umständen ausser ihm noch drei andere Nitroderivate, nämlich ein Mononitro- und zwei Dinitrochinoline erhalten werden können.

Wendet man ein Gemisch von 120 Theilen rauchender Salpetersäure und 150 Theilen englischer Schwefelsäure an, und lässt 30 g Chinolin, in concentrirter Salpetersäure gelöst, unter Abkühlen langsam zutropfen, und erhitzt dann auf dem Wasserbad 12—15 Stunden lang, so dass die Temperatur 80° C. nicht übersteigt, dann erhält man namentlich die beiden Mononitro- und ein Dinitrochinolin: Giesst man nämlich nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in ein gleiches Volumen Wasser und neutralisirt dann mit einer concentrirten Natronlösung so weit, dass die Schwefelsäure vollständig, die Salpetersäure dagegen nur zum geringen Theil abgestumpft ist, dann fällt beim Abkühlen der heissgewordenen Lösung ein lockerer, voluminöser, schwach gelbgefärbter Niederschlag aus, der kein *o*-Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 669.

²⁾ Diese Berichte XV, 561.

³⁾ Diese Berichte XII, 448.