

0.5 ccm Trichlorthiophen suspendirte ich in 3 ccm concentrirter Schwefelsäure und liess langsam rauchende Salpetersäure zutropfen. Das im Anfange in einzelnen Tröpfchen in der Schwefelsäure vertheilte Trichlorthiophen ballte sich allmählich zusammen, bis es nach Zufluss von 5—6 ccm Salpetersäure eine röthlich gefärbte, zusammenhängende, schwere Schicht bildete, die sich am Boden des Gefässes absetzte; Zusatz von noch weiterer Salpetersäure änderte nichts mehr, so dass die Nitrirung in diesem Zeitpunkte als beendet angesehen werden musste. Nachdem ich in üblicher Weise das Reactionsproduct gereinigt hatte, löste ich es in kochendem Alkohol, aus dem beim Erkalten röthlich gelbe, verfilzte Nadeln auskrystallisirten. Der so erhaltene Nitrokörper schmilzt bei 86°. Er ist in Aether, Benzol leicht, in Alkohol schwieriger löslich.

Analyse:

0.1683 g Substanz ergaben bei 754 mm Druck und 5° C. 8.6 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_4Cl_3NO_2S$	Gefunden
N 6.08	6.18 pCt.

Anderweitige Derivate des Trichlorthiophens und des Sulfosäureanhydrides wurden vorläufig, wegen Mangels an Material, nicht untersucht.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

### 137. J. Rosenberg: Ueber die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren.

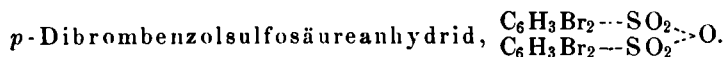
(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Im Laufe meiner Untersuchungen in der Thiophenreihe hatte ich Gelegenheit zu beobachten<sup>1)</sup>, dass mehrfach im Kern halogensubstituirte Thiophene, mit geschmolzener Pyroschwefelsäure behandelt, anstatt der erwarteten Sulfosäuren, Sulfosäureanhydride geben. Es schien daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob sich diese Körper — Sulfosäureanhydride — nicht auch in der Benzolreihe unter den gleichen Bedingungen bilden. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer führte ich diese Untersuchungen aus. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1774, 3030 und vorhergehende Arbeit.

selben ergaben das überraschende Resultat, dass die mehrfach halogenirten Benzole mit grösster Leichtigkeit in Sulfosäureanhydride übergehen, und dass hier eine bisher fast gar nicht bemerkte<sup>1)</sup> Klasse von in Wasser unlöslichen, krystallisirbaren, äusserst beständigen Körpern vorliegt, die für die bezüglichen Sulfosäuren so charakteristisch sind, wie deren Amide und Chloride. Merkwürdig ist, dass, wenigstens so weit ich es beobachtet habe, nur die halogensubstituirten Sulfosäuren solche unlöslichen Anhydride zu erzeugen Neigung besitzen.

In den Kreis der Untersuchung wurden vorläufig nur die am leichtesten zugänglichen Brombenzole gezogen, aber es ist kaum zu bezweifeln, dass auch die Chlorbenzole sich analog verhalten werden. Es sei mir gestattet, die Darstellung und Eigenschaften zweier Repräsentanten dieser neuen Körperklasse zu beschreiben.



Lässt man zu *p*-Dibrombenzol geschmolzene Pyroschwefelsäure hinzuffliessen, so findet in der Kälte kaum merkliche Einwirkung ein. Führt man jedoch die gleiche Reaction mit Dibrombenzol, welche man auf dem Wasserbade geschmolzen erhält, aus, so tritt Reaction ein, wobei sich unter Auftreten einer rothen Färbung ein weisser Körper abscheidet, dessen Menge zusehends zunimmt. Für 2 g Dibrombenzol sind 6.5 ccm Schwefelsäure erforderlich. Das erkaltete Reaktionsgemisch, welches häufig fest wird, trägt man vorsichtig in eine grosse Menge kalten Wassers oder Eis ein, wobei sich der gebildete Körper als amorpher Niederschlag abscheidet. Die Reaction verläuft viel glatter und unter bedeutend geringerer Verharzung als in der Thiophenreihe.

Um das gebildete Anhydrid zu reinigen, wusch ich es mit kaltem destillirten Wasser, bis dies nicht mehr sauer reagirte, dann successive mit Alkohol, Aether und Benzol, um unverändertes Dibrombenzol und gebildete Nebenproducte (höher gebromte Benzole) zu entfernen.

Der so gereinigte Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, selbst beim Kochen, blos in ganz geringer Menge auf. Durch kochendes Wasser wird er sehr schwer, durch kochende Alkalien leichter in die Sulfosäure resp. deren Salze übergeführt. Auch dieses Sulfosäureanhydrid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillar-

<sup>1)</sup> Einzig bei der Sulfosäure des symmetrischen Tribrombenzols ist von Reinke (Ann. Chem. Pharm. 186, 273) und Bässmann (Ann. Chem. Pharm. 191, 213) ein Derivat beobachtet worden, welches die Autoren als ein Anhydrid zu betrachten geneigt sind.

rohr erhitzt, erweicht es bei 170° C., bräunt sich, ist aber bei 250° noch nicht geschmolzen. Auf dem Platinblech hinterlässt es beim Erhitzen keinen Rückstand.

Analyse: 0.1562 g Substanz gaben nach Carius 0.1121 g BaSO<sub>4</sub>.  
0.0871 g Substanz gaben 0.1062 g AgBr.

Ber. für	$\text{C}_6\text{Br}_2\text{H}_3\text{SO}_2 \rightarrow \text{O}$	Gefunden
S	10.42	10.25 pCt.
Br	52.11	51.89 »

Zur weiteren Charakterisirung führte ich diesen Körper nach der früher von mir<sup>1)</sup> angegebenen Methode direct in das correspondirende Sulfochlorid über.

#### Dibrombenzolmonosulfosäurechlorid, C<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>H<sub>3</sub>--SO<sub>2</sub>Cl.

Ein Gemisch von 1 g des Sulfosäureanhydrids und 1.25 Molekül Phosphorpentachlorid kochte ich unter Zufügung von Phosphoroxydchlorid in einem Reagensrohre am aufsteigenden Kühler. Nach 1—1½ Stunden löste sich das Gemisch, worauf ich das Kochen noch drei Stunden fortsetzte. Da sich beim Erkalten nichts ausschied, destillirte ich das Lösungsmittel ab, zersetzte den Rückstand mit Eis und erhielt so das feste Sulfochlorid, das, in Aether gelöst, beim Verdunsten des Lösungsmittels in prachtvollen Tafeln krystallisirte. Der Schmelzpunkt lag bei 71° C., und das Sulfochlorid erwies sich sonach mit dem bekannten, von Hübner aus *p*-Dibrombenzol dargestellten, identisch<sup>2)</sup>.

Analyse: 0.2149 g ergaben, mit chemisch reinem Natron und Wasser bei 100° zersetzt, 0.0919 g AgCl.

Ber. für	C <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Cl	Gefunden
Cl	10.58	10.51 pCt.

#### Tribrombenzolsulfosäureanhydrid, $\text{C}_6\text{Br}_3\text{H}_2\text{SO}_2 \rightarrow \text{O}$ .

2 g Tribrombenzol (1.2.4, Schmp. 49°), in ganz analoger Weise behandelt wie das Dibromthiophen, gaben nach Zufluss von 7 ccm geschmolzener Pyroschwefelsäure ebenfalls einen weissen, amorphen Körper, der, in der angegebenen Art gereinigt, sich als ein Anhydrid erwies.

Analyse: 0.2212 g Substanz gaben nach Carius 0.1318 g BaSO<sub>4</sub>.  
0.0518 g Substanz gaben 0.0754 g AgBr.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3027.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 117; 168, 81.

Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{Br}_3\text{H}_2\text{SO}_2 \\ \text{C}_6\text{Br}_3\text{H}_2\text{SO}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{O}$	Gefunden
S	8.29	8.18 pCt.
Br	62.17	61.78 »

Die Eigenschaften dieses Anhydrids, wie auch das Verhalten gegen Lösungsmittel, sind ganz dieselben, wie beim Dibrombenzolsulfosäureanhydrid angegeben. Der Schmelzpunkt ist auch hier nicht scharf zu bestimmen.

#### Tribrombenzolmonosulfochlorid, $\text{C}_6\text{Br}_3\text{H}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ .

Analog wie oben beschrieben, stellte ich aus dem Anhydrid das Sulfochlorid dar. Aus Aether umkrystallisirt hat es den Schmelzpunkt  $81^\circ\text{C}$ .

Die Analyse wurde wie oben ausgeführt. 0.2740 g Substanz gaben 0.0948 g AgCl.

Ber. für	$\text{C}_6\text{Br}_3\text{H}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	Gefunden
Cl	8.55	8.52 pCt.

Aus diesen wenigen Beispielen erhellt zur Genüge, wie leicht die Anhydride der gebromten Sulfosäuren auch in der Benzolreihe zu erhalten sind. Da ferner diese Anhydride leicht in die correspondirenden Sulfochloride überzuführen sind, bietet diese allgemeine Reaction eine sehr bequeme und allgemeine Darstellungsmethode der gebromten Sulfosäuren, bei welcher das lästige Abstumpfen der Schwefelsäure mit Calcium-, Baryum- oder Bleicarbonat und die Filtration des voluminösen Sulfatniederschlags ganz umgangen wird.

Die Anhydride sind mikrokrystallinisch in der Benzolreihe, gut krystallisirt in der Thiophenreihe. Die der letzteren Gruppe sind etwas leichter löslich in Aether, Alkohol und besonders in Benzol, hingegen bedeutend schwieriger, durch Alkalien in die betreffenden Salze überzuführen, als die in der Benzolreihe.

Die Untersuchung wird auch auf Chlorbenzole ausgedehnt.

Göttingen, Universitätslaboratorium, im Januar 1886.