

**443. Werner Kelbe und H. Stein: Ueber die Einwirkung von Brom auf die wässrigen Lösungen der Xylolsulfosäuren.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Vermischen einer verdünnten wässrigen Lösung der *o*-Xylolsulfosäure ( $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{SO_3H}$ ) mit einer Lösung der berechneten Menge Brom in Salzsäure bei etwa  $40^\circ$  schied sich ein Oel ab, welches beim Abkühlen zum Theil erstarrt. Die von dem nicht erstarrten Oel getrennten, und aus Petroläther umkrystallisirten Krystalle schmolzen bei  $85.5^\circ$ . Sie enthielten 60.32 pCt. Brom, und waren demnach das von Jacobsen <sup>1)</sup> beschriebene Dibromorthoxylo,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{5}{Br}$ .

Das von dem festen Dibromorthoxylo abgesaugte Oel wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt, heiss filtrirt, und zur Krystallisation eingedampft.

Es krystallisirte ein Baryumsalz in Gestalt langer Nadeln aus, welches die Zusammensetzung  $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_3)_2 Ba + 3 H_2O$  zeigte. Es war in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Das aus dem Baryumsalz erhaltene Brom-*o*-xylolsulfamid krystallisirte aus Alkohol in Nadeln, die bei  $208.5 - 210^\circ$  schmolzen. Es ist in kaltem Alkohol schwer und in kochendem nicht viel leichter löslich.

Wir glauben zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die aus dem flüssigen Bromorthoxylo entstandene Bromorthoxyloisulfosäure mit der von Jacobsen <sup>2)</sup> beschriebenen identisch ist. Wir wollen sie  $\alpha$ -Bromorthoxyloisulfosäure nennen. Demnach müsste die Constitution des aus der *o*-Xylolsulfosäure durch die Einwirkung von Brom und Wasser entstandenen Bromorthoxylois  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{Br}$  sein. Daraus folgt weiterhin, dass das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängte an die Stelle derselben trat.

Ausser dem Mono- und Dibromxylo entstehen bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *o*-Xylolsulfosäure noch zwei Bromorthoxyloisulfosäuren, von denen die eine mit der obigen nicht identisch ist. Für diese bleibt noch die Formel  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{4}{SO_2OH}$  oder  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{SO_2OH} \cdot \overset{6}{Br}$  übrig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2377.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2374.

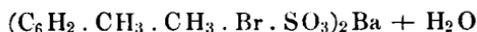
$\beta$ -Bromorthoxylolsulfosäure. Das Baryumsalz dieser Säure erhielten wir, indem wir die von dem Oel getrennte wässrige Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirten und zur Trockene verdampften. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, und die alkoholische Lösung wieder zur Trockene verdampft. Die concentrirte wässrige Lösung des hier bleibenden Rückstandes wurde mit der concentrirten Lösung des zu der Umsetzung nöthigen Chlorbaryums bei Siedehitze vermischt und erkalten gelassen. Die Flüssigkeit erstarrte zu einem fast festen Klumpen, der durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig kaltem Wasser vom Chlornatrium so ziemlich befreit wurde.

Aus der heissen Lösung der so erhaltenen Baryumsalze schied sich zuerst ein Salz in Gestalt von in Wasser schwer löslichen Nadeln aus, deren Zusammensetzung der Formel



entsprach.

Das aus demselben dargestellte  $\beta$ -Bromorthoxylolsulfamid krystallisirte in derben Nadeln, die in heissem Alkohol leicht löslich waren. Schmelzpunkt  $186.5^\circ$ . Als die von dem  $\beta$ -bromorthoxylolsulfosauren Baryum abgesaugte Mutterlauge weiter eingedampft wurde, krystallisirte ein Baryumsalz in Form undeutlicher kleiner Blättchen oder Warzen aus, welches sich in Wasser leicht löste, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren die Zusammensetzung



zeigte. Das daraus dargestellte Sulfamid schmolz anfänglich zwischen  $197$  und  $199^\circ$ . Der Schmelzpunkt stieg aber schon nach einmaligem Umkrystallisiren auf  $208.5^\circ$ , aus der Mutterlauge liess sich das bei  $144^\circ$  schmelzende *o*-Xylolsulfamid isoliren.

Demnach scheint es so, als ob das Baryumsalz nichts Anderes wäre als mit *o*-xylolsulfosaurem Baryum verunreinigtes  $\alpha$ -bromorthoxylolsulfosaures Baryum. Wie es kommt, dass dies sonst schwer lösliche Salz plötzlich leicht löslich wird, können wir einstweilen nicht erklären.

Auch auf die *m*-Xylolsulfosäure ( $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{SO}_3\text{H}}$ ) äusserte sich die Wirkung des Broms in der Weise, dass gleichzeitig Schwefelsäure, Mono- und Dibromxylo, und Bromxyloisulfosäure entsteht.

Das bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *m*-Xylolsulfosäure sich abscheidende Oel lieferte abgekühlt Krystalle, die sich durch Absaugen von dem flüssig gebliebenen Theil trennen liessen. Nachdem sie aus einer Mischung von Aether und Alkohol umkrystallisirt waren, schmolzen sie bei  $72^\circ$ . Sie sind das Bibrom-*m*-Xylo  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Br}} \cdot \overset{6}{\text{Br}}$  (vergl. weiter unten).

Aus dem flüssig gebliebenen Theil liess sich durch fractionirte Destillation und Abkühlen des höher siedenden Theils nochmals Dibromxylole gewinnen, der Rest war Monobromxylole, das wahrscheinlich noch etwas Bibromxylole erhielt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler ging es bald in die bei 210° schmelzende Brom-*m*-toluylsäure über. Gleichzeitig entstand noch eine bei 130° schmelzende Säure, die wir aber noch nicht weiter untersucht haben.

Die Bromxyloleulfosäure, welche hier entstanden war, ist die schon früher von Weinberg <sup>1)</sup> in ähnlicher Weise dargestellte, deren Constitution nach demselben  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{Br} \cdot SO_2OH$  ist. Auffallend war das Verhalten des aus der reinen Bromxyloleulfosäure durch überhitzten Wasserdampf abgespaltene Bromxylole gegen verdünnte Salpetersäure. Während das nach gewöhnlicher Methode dargestellte, und ebenso das vorhin erwähnte Monobromxylole sich durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure leicht oxydiren lassen, bleibt die Salpetersäure auf das aus der Bromxyloleulfosäure erhaltene ohne Wirkung. Durch Kaliumpermanganat wird es in eine bei 280° unter Bräunung schmelzende Bromisophthalsäure verwandelt.

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Brom-*m*-xyloleulfosäure entsteht Schwefelsäure und das oben erwähnte Dibrom-*m*-xylole.

Wenn man annimmt, dass das Brom an die Stelle der verdrängten Sulfogruppe getreten ist, so würde sich für das Dibrom-*m*-xylole die Constitutionsformel  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$  ergeben.

Schliesslich haben wir auch begonnen, die Wirkung des Broms auf die wässrige Lösung der *p*-Xyloleulfosäure zu untersuchen. Auch hier erhielten wir neben Schwefelsäure eine Bromxyloleulfosäure, Monobrom-*p*-xylole und das bei 75° schmelzende Dibrom-*p*-xylole.

Karlsruhe, im Juli 1886.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1062.