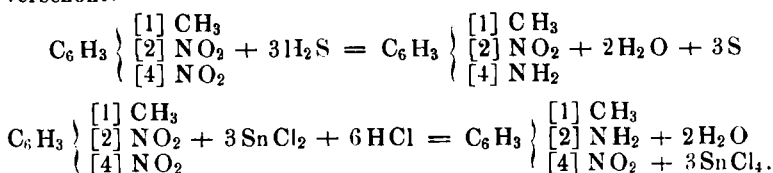


einmal aus Wasser umkrystallisirten Base bei 104—105° und den Schmelzpunkt der Acetverbindung wie Nölting und Collin bei 150 bis 151°. Das bei 78° schmelzende *o*-Nitro-*p*-amidotoluol, welches sich bekanntlich ausschliesslich bei der Reduction von *o*-*p*-Dinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte <sup>1)</sup> bildet, vermochten wir in dem mit Zinnchlorür erhaltenen Reductionsproduct nicht aufzufinden.

Es ergibt sich also das interessante Resultat, dass durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade diejenige Nitrogruppe des *o*-*p*-Dinitrotoluols reducirt wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont:



Wir beabsichtigen noch einige andere Polynitroverbindungen mit alkoholischem Zinnchlorür schrittweise zu reduciren.

Bonn, den 25. Juli 1886.

#### 450. Ad. Claus und Ad. Christ: Ueber die gebromten Paracymolsulfonsäuren.

[Mi getheilt von Ad. Claus.]

(E ngegangen am 29. Juli.)

Die interessanten Eigenschaften, welche die aus dem Bibromcymol ( $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{C}_3\text{H}} \cdot \overset{2}{\text{Br}} \cdot \overset{5}{\text{Br}}$ ) erhaltene Sulfonsäure, über welche in einem der nächsten Hefte ausführlich berichtet werden soll, zeigt, liess es wünschenswerth erscheinen, auch die einfach gebromten Derivate der beiden Cymolsulfonsäuren näher kennen zu lernen. Sind unsere darauf bezüglichen Untersuchungen auch noch nicht zum Abschluss gekommen, so sehen wir uns doch veranlasst, schon heute eine vorläufige Mittheilung über dieselben zu machen, da in dem letzten Hefte dieser Berichte eine von Kelbe und Koschnitzky mitgetheilte

<sup>1)</sup> Limpricht (diese Berichte XVIII, 1401) zeigte, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung von *o*-*p*-Dinitrotoluol neben dem *o*-Nitro-*p*-toluidin auch etwas *p*-Nitro-*o*-toluidin entsteht.

Notiz über die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Paracymolsulfonsäure<sup>1)</sup> darauf hinweist, dass auch von anderer Seite — wenn auch wohl mit anderer Tendenz — ähnliche Untersuchungen in Angriff genommen sind.

Einfach gebromte *p*-Cymolsulfonsäuren, d. h. am Benzolkern gebromte, wird es im ganzen 6 geben, insofern sich von der *p*-Cymol(2)-sulfonsäure, ebenso wie von der *p*-Cymol(3)sulfonsäure je 3 ableiten, je nachdem das eingeführte Bromatom in der ersteren die Stellung 3 oder 5 oder 6, in der letzteren die Stellung 2 oder 5 oder 6 einnimmt<sup>2)</sup>.

Von diesen 6 Sulfonsäuren entstehen 2 nach unseren Versuchen durch Sulfoniren des (2)Bromparacymols. Allerdings tritt davon die eine nur in verhältnissmässig geringen Mengen auf, und es ist uns bis jetzt auch nicht gelungen, durch Abänderung der Sulfonirungsbedingungen eine Bildung derselben in merkbar vermehrter Menge zu erzielen. Diese Säure, die wir bis jetzt noch nicht weiter untersucht haben, scheint sehr schwer zu krystallisiren, wir haben sie bis jetzt immer als braunes, dickflüssiges Oel abscheiden können.

Die in vorwiegender Menge bei der Sulfonirung des (2)Bromparacymols entstehende Säure dagegen ist durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und kann aus ihrer wässrigen Lösung leicht in zolllangen, glasglänzenden, farblosen Krystallnadeln erhalten werden. Diese Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystallwasser, welches durch Erwärmen auf 100—110° C. vollständig entweicht. Die wasserhaltige Säure schmilzt etwa bei 60° C. im Krystallwasser; der Schmelzpunkt der entwässerten Säure wurde bei 128° C. (uncorr.) gefunden. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht löslich und wird sowohl in wasserfreiem wie in wasserhaltigem Zustand von Aether in beträchtlicher Menge gelöst.

Eine Krystallwasserbestimmung liess finden: 16.8 pCt. Wasser, während die Formel:  $C_{10}H_{12}.Br.SO_3H + 3H_2O$  15.5 pCt. Wasser verlangt.

Eine Brombestimmung ergab für die krystallisirte, wasserhaltige Säure einen Gehalt von 22.9 pCt., während die oben gegebene Formel 23.0 pCt. Brom verlangt.

Eine mit der entwässerten Säure ausgeführte Schwefelbestimmung führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Berechnet
S	10.51	10.9 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1730.

<sup>2)</sup> Für diese Bezeichnungsart ist ein für alle Mal die Stelle der  $CH_3$ -Gruppe = 1, die der  $C_3H_7$ -Gruppe = 4 gesetzt.

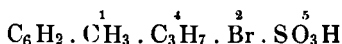
Auch die Salze dieser Sulfonsäure sind sämtlich durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, mit einziger Ausnahme des Silbersalzes, welches in kochendem Wasser schwer löslich ist und daher nur in Form von kleinen Krystallnadelchen erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird aus den getrockneten Salzen schon beim Zusammenreiben in der Kälte das Sulfonylchlorid gebildet, welches aus Aether in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten wird, welche bei  $82^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen.

Durch Umsetzung mit Ammoniak wird das Chlorid leicht in das Sulfamid übergeführt; dieses krystallisiert namentlich aus Alkohol schön in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir zu  $195^{\circ}$  C. (uncorr.) bestimmten.

Offenbar ist diese Säure dieselbe, welche von Kelbe und Koschnitzky als  $\alpha$ -Bromcymolsulfonsäure (l. c. p. 1732) bezeichnet worden ist.

Darum unterlassen wir es auch, die Salze eingehender zu beschreiben; nur sei erwähnt, dass das von uns in langen, platten Nadeln erhaltene Calciumsalz im Widerspruch mit Kelbe's Angabe nicht 8, sondern 6 Moleküle Krystallwasser enthält. Doch kann uns diese Abweichung ebenso wenig wie der Umstand, dass Kelbe den Schmelzpunkt für das Sulfamid zu  $187.5^{\circ}$  C. angegeben hat (wir fanden  $195^{\circ}$  C.), veranlassen, an der Identität der beiden Säuren zu zweifeln.

Auch wir haben versucht, diese Bromcymolsulfonsäure, der man wohl ohne weiteres die Formel:



wird zuschreiben dürfen, zu entbromen und dadurch zu der *p*-Cymol-(3)sulfonsäure zu gelangen. Als Reduktionsmittel hierzu haben wir Natriumamalgam angewendet, welches in die wässrig alkoholische Lösung der Säure, unter zeitweiliger Neutralisation der alkalisch gewordenen Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure, nach und nach eingetragen wurde. Diese Entbromung geht jedoch ungemein schwierig vor sich, so dass sehr bedeutende Mengen von Natriumamalgam nöthig sind, um einige Gramm der Säure zu entbromen. Kelbe und Koschnitzky geben an, dass durch Zinkstaub und Ammoniak das Brom leicht entzogen wird und dadurch eine Sulfonsäure entsteht, deren Amid bei  $145^{\circ}$  C. schmilzt. Ganz unzweifelhaft kann aber diese letztere Säure nicht, wie Kelbe und Koschnitzky meinen, die zweite, »bisher nicht bekannte (?)« *p*-Cymol(3)sulfonsäure sein, denn das Amid dieser Säure, welche schon vor 5 Jahren von Claus und Cratz (diese Berichte XIV. 2143) beschrieben worden ist, ist ein unkrystallinisches Oel.

Wir haben ferner, um zu dem (3)Bromcymol, dessen Darstellung nach der Methode von Gerichten's (diese Berichte XI, 1719) eine

äußerst missliche und unergiebig ist, zu gelangen, die *p*-Cymol(3)-sulfonsäure in wässriger Lösung mit Brom behandelt. Dabei scheidet sich nach kurzer Zeit ein schwach gelb gefärbtes Oel ab, dessen Menge jedoch nur einem kleinen Theil der angewandten Sulfonsäure zu entsprechen scheint. Nach dem Reinigen durch Destillation mit Wasserdampf wurde das nun farblos erhaltene Oel der Rectification unterworfen.

Dabei destillirte dasselbe von 220—250° C. ununterbrochen über, ohne dass sich ein constanter Siedepunkt — wenigstens bei Anwendung der geringen, bis jetzt zu Gebote stehenden Mengen — beobachten liess. Offenbar ist dieses Product kein reines (3)Bromcymol, sondern es enthält noch in den Seitenketten gebromte Nebenproducte, wie sie bei diesen Bromreactionen der Sulfonsäuren nach unseren Erfahrungen in der Regel zu entstehen scheinen. Diese werden sich durch Destillation über Kali leicht entfernen lassen. Und wenn auch die Gewinnung der *p*-Cymol(3)sulfonsäure einerseits eine ziemlich umständliche Arbeit ist und, wie oben erwähnt, andererseits auch die Ueberführung derselben in das entsprechende Bromcymol nur recht ungenügende Ausbeuten giebt, so glauben wir doch, dass gegenwärtig diese Methode noch die günstigste ist, um das (3)Bromcymol darzustellen. Freilich geben Kelbe und Koschnitzky an, beim Bromiren der *p*-Cymol(2)sulfonsäure eine Bromcymolsulfonsäure erhalten zu haben (sie nennen sie  $\beta$ -Bromcymolsulfonsäure), welche beim Entsulfonyren durch überhitzten Wasserdampf (3)Bromcymol liefern soll; allein wir haben die Ueberzeugung, dass diese Angabe, die vor der Hand des experimentellen Beleges bedarf, auf einem Irrthum beruht. Schon theoretisch lässt sich voraussagen, dass beim Bromiren der *p*-Cymol(2)sulfonsäure in der Kälte das eintretende Bromatom — wenigstens vorwiegend — die Meta-Stellung zur Sulfonylgruppe, welche gleichzeitig die Ortho-Stellung zur Methylgruppe repräsentirt, einnehmen wird.

Es wird also die entstehende Säure die *p*-Cymol(6)brom(2)sulfonsäure sein, welche natürlich beim Entsulfonyren das gewöhnliche (2)Bromcymol liefern muss. Der von Kelbe und Koschnitzky angegebene Siedepunkt von 225° C. beweist nichts, da der Siedepunkt des (2)Bromcymols bei 228° C. liegt, und ebenso ist aus dem Schmelzpunkt der durch Oxydation aus dem Bromid erhaltenen Säure — 196° C. — kein Schluss zu ziehen, oder höchstens der, dass ein unreines Präparat der (2)Brom(4)methylbenzoesäure (Schmp. 204° C.) vorliegt, da aus dem (3)Bromcymol durch Oxydation nicht die entsprechende Bromtoluylsäure, sondern die entsprechende Bromtolylpropionsäure, deren Schmelzpunkt aber bedeutend niedriger liegen muss, zu erwarten wäre.

Den von 220—230° C. siedenden Theil des, wie oben beschrieben, aus der *p*-Cymol(3)sulfonsäure erhaltenen (3)Bromcymols haben wir der Sulfonirung mit rauchender Schwefelsäure unterworfen und dabei, wie es scheint, zwei, allerdings kaum krystallisirende Sulfonsäuren erhalten, mit deren eingehender Untersuchung wir eben beschäftigt sind. Endlich haben wir noch einer weiteren Bromcymolsulfonsäure zu erwähnen, nämlich derjenigen, welche bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *p*-Cymol(3)sulfonsäure durch directe Bromirung gebildet wird. Diese Säure wird aus der wässrigen Lösung nach genügendem, concentrirendem Eindampfen in Form von schönen, glänzenden, farblosen Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt zu 180° C. (uncorr.) bestimmt wurde. Unzweifelhaft ist diese Säure verschieden von der zuerst beschriebenen *p*-Cymol-(2)brom(5)sulfonsäure, die durch Sulfoniren des (2)Bromcymols erhalten wurde, und damit ist direct bewiesen, dass beim Bromiren der Cymol(3)sulfonsäure das Bromatom nicht in die Para-Stellung der Sulfongruppe gegenüber tritt. Offenbar wird, der gewöhnlichen Substitutionsregel entsprechend, das Bromatom in Meta-Stellung zur Sulfongruppe getreten sein, so dass in dieser Säure die *p*-Cymol(5)brom(3)sulfonsäure repräsentirt sein wird. — Auch mit der näheren Untersuchung dieser Säure sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Wenn die Speculation, dass beim Sulfoniren des (3)Bromcymols die eintretende Sulfongruppe theils in die Para-, theils in die Ortho-Stellung zum Bromatom tritt, richtig ist, dann sind wir im Besitz der Mittel, alle 6 gebromten *p*-Cymolsulfonsäuren darzustellen.

Durch Sulfoniren des (2)Bromcymols werden erhalten:  
die (2)Brom(5)sulfonsäure und die (2)Brom(3)sulfonsäure.

Durch Bromiren der (2)Sulfonsäure entsteht:  
die (2)Brom(6)sulfonsäure.

Durch Sulfoniren des (3)Bromcymols sind zu erwarten:  
die (3)Brom(6)sulfonsäure und die (3)Brom(2)sulfonsäure.

Durch Bromiren der (3)Sulfonsäure entsteht:  
die (3)Brom(5)sulfonsäure.

Freiburg i./B., im Juli 1886.