

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono- Di- und Tribrombenzol.

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1881.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf bromirte Kohlenwasserstoffe erhielt man bis jetzt in der Regel Producte, die zugleich Brom und die Sulfogruppe enthielten, also bromirte Sulfosäuren waren. Die einschlägigen Versuche haben aber das gemeinsam, dass bei gewöhnlicher Temperatur operirt wurde und es lag daher nahe, zu versuchen, ob nicht vielleicht bei höherer Temperatur die Reaction in dem Sinne verläuft, dass ein Austausch des Broms gegen die Sulfogruppe stattfindet. Obwohl nun die Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, nicht vom gewünschten Erfolge begleitet waren, entbehren sie doch nicht eines gewissen Interesses und ich will daher die Resultate derselben im Folgenden kurz anführen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobrombenzol.

Erhitzt man 1 Theil Monobrombenzol mit etwa 10 Theilen engl. Schwefelsäure am Rückflusskühler, so löst sich dasselbe in der Schwefelsäure auf, die Lösung bräunt sich, wobei bedeutende Mengen schwefliger Säure sich entwickeln. Sistirt man die Operation nach etwa 8 Stunden und trägt das Gemisch in Wasser ein, so scheidet sich fast nichts aus und man hat dann eine braunrothe Lösung verschiedener bromirter Benzolsulfosäuren, deren Trennung ich auf folgende Weise bewerkstelligt habe.

Zunächst wurde die Lösung 4—5 Mal mit Äther geschüttelt, der eine stark sauer reagirende Substanz aufnahm. Diese wurde ins Kaliumsalz umgewandelt, welches in wasserfreien glänzenden

Blättchen krystallisirt und bei der Analyse Zahlen ergab, wie sie die Formel eines dibrombenzolsulfosauren Kaliums erfordert.

- I. 0·4260 Grm. Substanz gaben 0·3107 Grm. Kohlensäure und 0·0365 Grm. Wasser.
 II. 0·4288 Grm. Substanz gaben 0·4497 Grm. Bromsilber.
 III. 0·5648 Grm. Substanz gaben 0·3445 Grm. schwefelsaures Baryum.
 IV. 0·6092 Grm. Substanz gaben 0·1552 Grm. schwefelsaures Kalium.

In 100 Theilen:

	Gefunden				$C_6H_3Br_2KSO_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	19·89	—	—	—	20·33
H	0·95	—	—	—	0·84
Br	—	44·62	—	—	45·19
S	—	—	8·37	—	9·04
K	—	—	—	11·42	11·01

Da die gefundenen Zahlen mit den theoretischen nicht sehr gut übereinstimmen und mit Rücksicht auf den jedenfalls merkwürdigen Umstand, dass diese Sulfosäure der wässrigen Lösung durch Äther entzogen werden konnte, habe ich zur Controle noch das Baryumsalz dargestellt und analysirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·6594 Grm. Substanz bei 150° getrocknet ergaben 0·1967 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba$
Ba	17·53	17·86

Die Krystallwasserbestimmung ergab einen Gehalt von $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser.

0·7092 Grm. Substanz verloren bei 150° 0·0508 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	7.14	7.50

Die Säure dürfte nach alledem mit der von Lenz¹ ausführlich beschriebenen Dibrombenzolsulfosäure (1, 3, 5) identisch sein.

Nach dem Ausschütteln mit Äther wurden die Wässer zur Entfernung der Schwefelsäure mit Bleioxyd neutralisirt, vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und dann eingedampft. Dabei schied sich bei einer gewissen Concentration ein in kaltem Wasser schwer lösliches Bleisalz aus, während ein anderes in Lösung blieb. In der Erwartung, die zwei eventuell verschiedenen Säuren so von einander trennen zu können, wurden die Bleisalze sorgfältig geschieden und gesondert aufgearbeitet. Sie wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt in die Kaliumsalze umgewandelt, und die Analyse derselben ergab, dass sie beide dieselbe Zusammensetzung haben, u. zw. die eines monobrombenzoldisulfosauren Kaliums.

Die Analyse des aus dem schwer löslichen Bleisalze dargestellten Kaliumsalzes ergab folgendes Resultat:

- I. 0.5053 Grm. bei 120° getrockneter Substanz ergaben
0.2278 Grm. schwefelsaures Kalium.
- II. 0.7745 Grm. bei 120° getrockneter Substanz ergaben
0.6869 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_6H_3Br(KSO_3)_{\frac{1}{2}}$
Br	20.04	20.35
K	20.19	19.82

Die Kaliumbestimmung ergab für das andere aus dem leicht löslichen Bleisalze erhaltene Kaliumsalz dieselbe Zusammensetzung.

¹ Ann. Ch. d. Pharm. 181, S. 23.

0·3538 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1588 Grm. schwefelsauren Kaliums.

In 100 Theilen:

Gefunden	$C_6H_3Br(KSO_3)_2$
K 20·12	19·82

Zur quantitativen Brombestimmung fehlte es mir an Material, doch war qualitativ ein bedeutender Bromgehalt nachweisbar. Ich führe dies an, weil die Zahlen für das Kaliumsalz der Benzolsulfosäure und der Monobrombenzoldisulfosäure in Bezug auf den Gehalt an Kalium mit einander fast übereinstimmen.

Die Bildung einer höher bromirten Verbindung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobrombenzol in höherer Temperatur, liess nur zwei Erklärungen zu. Es konnten nämlich entweder 2 Moleküle Monobrombenzolsulfosäure unter Bildung von Dibrombenzolsulfosäure und Benzolsulfosäure im Sinne der Gleichung



auf einander einwirken oder es konnte ein Molekül vollkommen oxydirt werden, während das Brom in statu nascendi auf ein zweites Molekül Monobrombenzolsulfosäure reagirte. Erstere Annahme schien ausgeschlossen, weil mir sonst wohl kaum die gebildete Benzolsulfosäure hätte entgehen können. Um nun aber in Bezug auf die Deutung des Vorganges ganz sicher zu gehen und andererseits mich von der Erweiterung, deren die Reaction fähig ist, zu überzeugen, habe ich noch das Paradi- und das symmetrische Tribrombenzol in den Kreis meiner Untersuchung gezogen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Paradibrombenzol.

Die Reaction geht hier viel glatter vor sich, man erhält nur geringe Mengen unveränderten Dibrombenzols zurück, und gebromte Sulfosäuren finden sich, wahrscheinlich ihrer leichten

Zersetzbarkeit wegen,¹ im Endproducte gar nicht vor. Trägt man nach 6—7 stündigem Erhitzen am Rückflusskühler das Gemisch in Wasser, so scheidet sich eine nur schwach röthlich braun gefärbte feste Masse aus und die überstehende Flüssigkeit zeigt fast dieselbe Farbe. Die ausgeschiedene Substanz wurde dann destillirt und aus Alkohol, Chloroform und Eisessig fractionirt krystallisirt. Chloroform wurde zur Reindarstellung der in Alkohol zu schwer löslichen Fractionen angewandt, während Eisessig die Reinigung desjenigen Theiles bewerkstelligen sollte, der sich in Alkohol zu leicht löste. Ich erhielt folgende constant schmelzende Fractionen.

Eine bei 136—138 (uncorr.) schmelzende, in Nadeln krystallisirende Substanz, die sich als Tetrabrombenzol erwies.

I. 0·3493 Grm. Substanz gaben 0·2295 Grm. Kohlensäure und 0·0185 Grm. Wasser.

II. 0·3621 Grm. Substanz gaben 0·6988 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$
	I.	II.	
C. . . .	17·89	—	18·27
H . . .	0·59	—	0·50
Br. . .	—	81·49	81·21

Die selbst in warmem Alkohol nur sehr lösliche Fraction wurde aus Chloroform umkrystallisirt, schmolz constant bei 306—308° (uncorr.) und erwies sich als Hexabrombenzol.

I. 0·3204 Grm. Substanz gaben 0·1552 Grm. Kohlensäure und 0·0075 Grm. Wasser.

II. 0·3532 Grm. Substanz gaben 0·7203 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		C_6Br_6
	I.	II.	
C. . . .	13·20	—	13·04
H . . .	0·26	—	—
Br. . .	—	86·69	86·95

¹ Für die Pentabrombenzolsulfosäure ist (Berl. Ber. 1876, 479) direct beobachtet worden, dass sie bei 180—200° unter Entwicklung von SO_2 ein aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat (Pentabrombenzol?) liefert.

Eine dritte Fraction erhielt ich endlich, welche alle Eigenschaften eines Gemisches zeigte, den Schmelzpunkt $80\text{--}87^\circ$ besass, die ich aber wegen ihrer sehr geringen Quantität weder durch Alkohol, noch durch Eisessig und Chloroform in die Componenten zerlegen konnte. Die Brombestimmung ($79\cdot64\%$) zeigte aber, dass jedenfalls Körper vorlagen, die einen grösseren Bromgehalt besitzen als das Ausgangsmateriale, da die Anwesenheit von Hexabrombenzol so ziemlich ausgeschlossen ist.

Die Wässer wurden mit Bleioxyd neutralisirt, wobei sich nur Spuren eines löslichen Bleisalzes bildeten. Durch Kochen der unlöslichen Bleisalze mit Schwefelsäure habe ich mich überzeugen können, dass dieselben fast ausschliesslich Bleisulfat enthielten.

Was die Quantität der Reactionsproducte betrifft, so entsteht hauptsächlich Tetrabrombenzol, während vom Hexabrombenzol bei 25 Grm. Dibrombenzol nur so viel erhalten wurde, als zur Analyse nöthig war. Dabei ist zu bemerken, dass die Reindarstellung des Hexabrombenzols ohne namhaften Verlust vor sich gehen kann. Bemerkenswerth ist noch, dass das Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkte 138° (1, 2, 4, 5) zum Paradibrombenzol vollkommen symmetrisch ist.

Sieht man von der Bildung bromirter Benzolsulfosäuren ab, so verläuft die Reaction analog wie beim Monobrombenzol. Auch hier bilden sich höher bromirte Producte, ohne dass Benzolsulfosäure auftreten würde. Es liessen sich vielmehr in den abströmenden Gasen namhafte Mengen Kohlensäure nachweisen, so dass hier zweifellos ein Theil des Benzols oxydirt wurde.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Tribrombenzol. (1, 3, 5.)

Die Reaction verläuft in ähnlicher Weise wie die oben beschriebenen und ist schon in 4—5 Stunden beendet; als Hauptproduct wird Hexabrombenzol neben geringen Mengen anderer bromhaltiger Körper gebildet. Es liesse sich möglicherweise in vielen Fällen diese Reaction zur Gewinnung des Hexabrombenzols mit Erfolg anwenden, da die Reindarstellung desselben sehr einfach und bequem ist. Das Reactionsproduct 2—3 Mal mit

kochendem Alkohol ausgezogen zeigt schon den Schmelzpunkt 305—307° (uncor.) und ist ganz reines Hexabrombenzol, wie die Analyse des so erhaltenen Productes zeigt.

I. 0·3938 Grm. Substanz gaben 0·1864 Grm. Kohlensäure und 0·0070 Grm. Wasser.

II. 0·4302 Grm. Substanz gaben 0·8789 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		C_6Br_6
	I.	II.	
C . . .	12·90	—	13·04
H . . .	0·19	—	—
Br . . .	—	86·93	86·95

Bei den Nebenproducten habe ich mich darauf beschränkt, zu constatiren, dass sie mehr Brom enthalten als dem Tribrombenzol entspricht.

Auch hier bildet sich keine Benzolsulfosäure, während die Kohlensäure in den abströmenden Gasen sehr leicht nachgewiesen werden konnte. Der Nachweis von Kohlenoxyd konnte mir weder hier noch beim Dibrombenzol gelingen.

Lässt man die Schwefelsäure länger einwirken, so wird auch das Hexabrombenzol unter Entwicklung von Kohlensäure, schwefliger Säure und Bromwasserstoff zersetzt und es wird daher die Ausbeute an Hexabrombenzol geringer. Bei einer Reactionsdauer von vier Stunden erhielt ich aus 15 Grm. Tribrombenzol 8·5 Grm. Hexabrombenzol, während 13·1 Grm. hätten erhalten werden sollen, wenn sich gar keine Nebenproducte bilden würden, und ausserdem das gebildete Hexabrombenzol von der Schwefelsäure vollkommen unangegriffen bliebe.

Es sei noch besonders hervorgehoben, dass in allen soeben beschriebenen Fällen durchaus keine Verkohlung eintrat, wie sie sonst nicht selten bei Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Substanzen in höherer Temperatur beobachtet wird. Bei einem directen Versuche mit Tribrombenzol wurde die Flüssigkeit ursprünglich braun, ging dann ins weinrothe über, war schliesslich

nach 12-stündigem Erhitzen ganz farblos und enthielt in diesem Stadium nur noch Schwefelsäure.

Schliesslich erwähne ich noch, dass die Schwefelsäure auf Tribromphenol ganz ähnlich und nur ungleich stärker reagirt. Nach vier Stunden war die Flüssigkeit ganz hellroth und beim Eintragen in Wasser schieden sich nur Spuren eines braunrothen amorphen Körpers aus, während in der Lösung keine organische Substanz nachweisbar war. Langsamer und unter Bildung einer grösseren Menge brauner amorpher Massen reagirt die Schwefelsäure auf das Tribrommesitylen.
