

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Brom- derivate des Benzols

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Vor Jahren¹ habe ich die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono-Di- und Tribrombenzol studirt und die Reactionsproducte ausführlich beschrieben. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler lieferten Monobrombenzol Dibrombenzolsulfosäure, Dibrombenzol Tetra- und Hexabrombenzol und endlich Tribrombenzol nur Hexabrombenzol. Übertragungen von Jod und Brom mittelst Schwefelsäure sind dann weiterhin von G. Neumann² und O. Jacobsen³ constatirt worden. Letzterer fasst alle diese Reactionen als ähnlich auf, ohne sich auf den Mechanismus derselben weiter einzulassen. Nun ist aber leider der Mechanismus der Übertragung, wie ich sie beobachtet habe, ganz verschieden von der Art und Weise, wie sie nach Jacobsen beim Monobromdurol vor sich geht. Monobromdurol liefert Dibromdurol und Durol, während ich nur höher bromirte Brombenzole bekam. Bei der nicht geringen Quantität, die ich in Arbeit nahm, hätten die Producte mit weniger Brom mir unmöglich entgehen können. Schon in meiner Abhandlung habe ich ja erwähnt, dass ich jedesmal bestrebt war, eine etwa gebildete Benzolsulfosäure

¹ Monatsh. f. Chem. II. 192. Berl. Ber. XIV. 1205.

² Ann. chem. Pharm. B. 241. Seite 33. Berl. Ber. XX. 581.

³ Berl. Ber. XX. 2840.

nachzuweisen und dass mir dies nicht gelungen ist. Dies wäre nicht der Fall, wenn die Bromübertragung in beiden Fällen vollkommen analog verlaufen würde.

Allerdings besteht ein wesentlicher Unterschied darin, dass Jacobsen bei gewöhnlicher Temperatur operirt, während ich die Bromproducte längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure gekocht habe. Man konnte daher erwarten, dass die Reaction bei den Brombenzolen möglicherweise bei gewöhnlicher Temperatur ganz analog verlaufen würde, wie beim Monobromdurol. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich das Studium dieser Reaction wieder aufgenommen, ohne aber zu dem von mir erhofften Resultate zu gelangen.

Paradibrombenzol vom Schmelzpunkte 89° wurde mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln zehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Schwefelsäure bleibt fast farblos und beim Eintragen in Wasser schied sich das Dibrombenzol quantitativ wieder aus. Dasselbe war ganz weiss und besass denselben Schmelzpunkt wie vor der Operation. Die Schwefelsäure wurde mit Bleicarbonat neutralisirt, um etwa gebildete Benzolsulfonsäuren constatiren zu können. Das Filtrat vom Bleisulfat und Carbonat gab aber mit Schwefelwasserstoff nur eine Färbung und keinen Niederschlag. Ebenso resistent erwies sich das Dibrombenzol gegen Schwefelsäure, wenn man dieselbe 10 Stunden bei Wasserbadtemperatur einwirken liess.

Dieselben Versuche habe ich mit dem gleichen Erfolg beim symmetrischen Tribrombenzol angestellt. Auch hier bleibt das Tribrombenzol vollkommen intact, sowohl bei gewöhnlicher als auch bei Wasserbadtemperatur.

Schliesslich habe ich mit dem Tribrombenzol den Versuch genau so wiederholt, wie ich ihn seinerzeit beschrieben habe. Dabei habe ich wie früher neben der Bildung von schwefliger Säure eine starke Entwicklung von Kohlensäure constatiren können. Nach dem Eintragen des Reactionsproductes in Wasser und Neutralisiren der Schwefelsäure mit Bleicarbonat konnte im Filtrat keine nennenswerthe Menge Blei mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Überhaupt unterschied sich das Resultat

diesmal nur darin von dem bei den früheren Versuchen, dass ich jetzt weniger Hexabrombenzol und mehr unzersetzte Substanz erhielt als früher.

Die Reaction der Schwefelsäure auf die Brombenzole ist daher in zweifacher Weise verschieden von der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobromdurol. Fürs Erste ist das Monobromdurol viel reactiver und weiterhin verläuft die Einwirkung beim Monobromdurol viel einfacher und übersichtlicher als bei den Brombenzolen. Was aber den Mechanismus der Reaction von Schwefelsäure auf die Brombenzole betrifft, so verweise ich auf die in der bereits oben citirten Abhandlung gegebene Erklärung, da ich keine bessere mit den Thatsachen übereinstimmende an deren Stelle zu setzen in der Lage bin.
