

### 393. Oscar Jacobsen und E. Weinberg: Ueber eine Dibrom-Metaxylolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem kürzlich der Eine von uns über die Monobrom- $\alpha$ -metaxylolsulfonsäure (1, 3, 4, 6) Mittheilung gemacht hat <sup>1)</sup>, haben wir jetzt aus dem Dibrommetaxylol eine Sulfonsäure dargestellt, — besonders in der Absicht, diese Säure in eine bromfreie Metaxylolsulfonsäure überzuführen.

Unsere Kenntniss von der Stellung des zweiten Bromatoms im Dibrommetaxylol gründet sich auf die von Jannasch <sup>2)</sup> ermittelte Thatsache, dass durch Einwirkung von Methyljodid und Natrium aus dem Dibrommetaxylol Durol erhalten wird, und auf den von A. Reuter <sup>3)</sup> geführten Nachweis, dass die Methylgruppen im Durol die Stellung 1, 3, 4, 6 einnehmen.

Bei der entsprechenden Constitution des Dibrommetaxylols musste eine daraus gewonnene Sulfonsäure bei der Entbromung entweder die  $\beta$ -Metaxylolsulfonsäure oder die noch nicht bekannte dritte Sulfonsäure des Metaxylols (1, 3, 5) liefern, während die Bildung von  $\alpha$ -Metaxylolsulfonsäure von vornherein ausgeschlossen war.

Unser aus völlig reinem Metaxylol gewonnenes Dibrommetaxylol schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz constant bei 72°.

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wurde es nur sehr langsam angegriffen, dagegen löste es sich leicht und vollständig beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 70—80°.

Eine sehr dunkle Färbung der Lösung lässt sich nicht vermeiden, doch tritt kein Brom oder Bromwasserstoff auf und die weitere Untersuchung zeigte, dass als einziges wesentliches Produkt eine Monosulfonsäure entsteht.

Diese Dibrommetaxylolsulfonsäure  $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3H$  wird schon auf Zusatz einer geeigneten Menge Wasser zu der schwefelsäurehaltigen Lösung fast vollständig in kleinen, wasserfreien Krystallschuppen ausgeschieden. Selbst in reinem Wasser ist sie in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme aber leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in silberglänzenden Blättchen, welche bei 165° unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

Ihr Bariumsalz,  $[C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3]_2Ba$ , ist sehr schwer löslich und scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung in undeutlich krystallinischen Krusten ab.

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

<sup>2)</sup> Ebendaselbst VII, 692.

<sup>3)</sup> Ebendaselbst XI, 31.

Das Natriumsalz  $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3Na + 2H_2O$  wird von reinem Wasser in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte aber so wenig gelöst, dass es direct durch Sättigen der rohen Dibromsulfonsäure mit kohlensaurem Natrium und Krystallisiren leicht rein erhalten werden kann. Es bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen.

Das Säurechlorid,  $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_2Cl$ , wurde gewonnen durch Zusammenreiben des entwässerten Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid, Waschen mit Wasser, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Es scheidet sich hierbei in farblosen, rhombischen Blättchen aus, die bei  $107^0$  schmelzen.

Das Amid,  $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_2NH_2$ , durch Behandeln des Chlorids mit Ammoniak und Krystallisiren aus Alkohol erhalten, bildet eine aus feinen, wollig verfilzten Nadeln bestehende, lockere Masse. Es ist in absolutem Alkohol gar nicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $220^0$ . Bei etwa  $230^0$  beginnt es sich zu zersetzen.

Bei der Analyse wurden 4.08 pCt. Stickstoff und 46.64 pCt. Brom gefunden, statt 3.906 und 46.41 pCt.

Zur Bestimmung der Constitution dieser Dibrommetaxyloisulfonsäure wurde zunächst die Entbromung ihres Natriumsalzes durch Natriumamalgam versucht.

Nachdem die möglichst concentrirte Lösung des Natriumsalzes 14 Tage lang unter häufigem Umschütteln mit zeitweilig erneuertem 1 procentigen Natriumamalgam digerirt worden war, wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft. Dabei schied sich zuerst ein noch sehr erheblicher Rest des schwer löslichen Natriumsalzes aus. Der Verdampfungsrückstand der allerletzten Mutterlauge gab mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak ein Gemenge von Amiden, welches einer fractionirten Krystallisation aus verdünntem Weingeist unterworfen wurde. Das bis zuletzt gelöst bleibende Amid bildete feine, biegsame Nadeln, die bei  $95^0$  schmolzen und schon in niederer Wärme unter Wasser sich in ölige Tropfen verwandelten. Es stimmte durchaus überein mit dem  $\beta$ -Metaxyloisulfamid.

Zur Gewinnung grösserer Mengen dieses Amids erwies sich die Entbromung des besonders in alkalischer Flüssigkeit schwer löslichen Natriumsalzes als wenig geeignet. Mit besserem Erfolg wurde eine Lösung des bei  $220^0$  schmelzenden Dibromsulfamids in Aether-Weingeist direct mit dem Natriumamalgam behandelt. Nach achttägiger, durch häufiges Umschütteln beförderter Einwirkung wurden von der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit Aether und Alkohol verdunstet, dann wieder durch reinen Aether die jetzt vorhandenen Amide ausgeschüttelt und durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist getrennt.

Zuerst schied sich eine geringe Menge des darin sehr schwer löslichen Amids der Dibromsulfonsäure aus. Die nächsten Krystallisationen bestanden wesentlich aus einem anderen Amid, welches sich durch Umkrystallisiren leicht bis zu einem ganz constanten Schmelzpunkt reinigen liess. Es erwies sich als ein Monobrommetaxyloisulfamid. Aus heissem, verdünnten Weingeist wird dies Amid beim Erkalten in sehr langen, biegsamen Nadeln oder, bei grösserer Concentration, als weiche, aus solchen verfilzten Nadeln bestehende, asbestartige Masse abgeschieden. Auch aus grossen Mengen heissen Wassers lässt es sich in schönen, langen Nadeln krystallisiren.

Den Schmelzpunkt fanden wir bei  $161^{\circ}$  (Quecksilberfaden ganz eintauchend).

0.2903 g dieses Amids gaben 0.2025 g Bromsilber, entsprechend 30.07 pCt. Brom (statt 30.30 pCt.)

Als in verdünntem Weingeist sehr viel leichter löslich, liess sich das zugleich reichlich entstandene bromfreie Amid aus den Mutterlaugen des halb entbromten verhältnissmässig leicht rein gewinnen.

Nach abwechselndem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und aus Wasser wurde sein Schmelzpunkt bei  $96^{\circ}$  gefunden, der Körper überhaupt an seinen Eigenschaften sicher als  $\beta$ -Metaxyloisulfamid erkannt.

Es ergibt sich daraus, dass sich in unserer Dibrommetaxyloisulfonsäure die Sulfongruppe zu den beiden Methylgruppen in der Orthostellung befindet. Der Zusammenhang mit den nächst verwandten Xylolderivaten wird also durch folgende Zusammenstellung ausgedrückt:

