

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Ueber die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung
der α - und β -p-Cymol-Sulfosäure**

Koschnitzky, Michael

Karlsruhe, 1888

[urn:nbn:de:bsz:31-273657](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273657)

III, 9

Moschnitzky, Mich.
(1888)

(T. H. 2083)

df

Ueber die
Einwirkung von Brom
auf die
wässerige Lösung
der
 α -und β -p-Cymol-sulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des naturwissenschaftlichen

Diploms für Techniker

an der

Technischen Hochschule zu Karlsruhe

vorgelegt von

Michael Koschnitzky

aus Tiraspol (Russland).

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1888.

M. 9.

Einw

α-um

Er

Techn

Dr

Ueber die
Einwirkung von Brom

auf die
wässerige Lösung

355

der
 α -und β -p-Cymol-sulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des naturwissenschaftlichen

Diploms für Techniker

an der
Technischen Hochschule zu Karlsruhe

vorgelegt von

Michael Koschnitzky

aus Tiraspol (Russland).

1947. S. 143

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1888.

Über die
Einwirkung von Brom

auf die
wässrige Lösung

Bibl. Techn. Hochschule
Archiv der Hochschule



Technische Hochschule zu Karlsruhe

Michael E. ...

...

Karlsruhe

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei

1888

Seinem lieben Vetter

A. Brodsky

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Seinem lieben Vetter

A. Brodsky

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

V
Herrn P
natorium
ausgeführt
An
diesem
während
verbünd
Au
Arbeit
Profes

Die in die wässrige Lösung einer aromatischen
Sulfonamide gebracht, verhalten diese nach ihrer
verschiedenen Richtungen.

1. Es entsteht neben Braunwasserstoff eine gewisse
Sulfonamide z. B.

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung des
Herrn Professor Dr. W. Kelbe im chemischen Labo-
ratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe
ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich mir erlauben,
diesem meinem hochverehrten Lehrer für das mir
während meiner Arbeit bewiesene Wohlwollen meinen
verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich dem während der Ausführung dieser
Arbeit leider zu früh dahin geschiedenen Hofrath
Professor Dr. Karl Birnbaum zu Dank verpflichtet.

Es ist zu erwähnen, daß die Arbeit, indem sie die Sulfon-
amide verhandelt, die Stelle derselben einnimmt.

Es wurden bis 1910 im Kreis dieser Unter-
suchungen folgende:

- Die p-Toluidinsulfonamide¹⁾
- Die Sulfonamide des m-, o- und p-Xylole²⁾
- Die Dimethylaminosulfonamide³⁾
- Die m- und p-Toluidinsulfonamide⁴⁾

¹⁾ Kelbe, Abh. Ch. u. Ph. 275, 28.

²⁾ Kelbe, Abh. Ch. u. Ph. 275, 28.

³⁾ Kelbe und Fiedler, Ber. d. Chem. Ges. 49, 1917.

⁴⁾ Kelbe und Fiedler, Ber. d. Chem. Ges. 49, 1917.

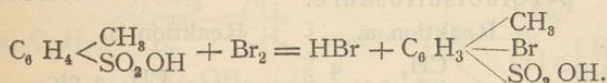
⁵⁾ Kelbe und Czernomsky, Abh. Ch. u. Ph. 275, 28 und
Berberich, Chemisches Zentralblatt 1910.

Vollständige Arbeit wurde unter Leitung des
Herrn Professor Dr. W. Kelen im chemischen Labo-
ratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe
ausgeführt.
Auch an dieser Stelle möchte ich mir erlauben,
diesem meinem hochverehrten Lehrer für das mir
während meiner Arbeit bewiesene Wohlwollen meinen
verbindlichsten Dank auszusprechen.
Auch bin ich dem während der Ausfertigung dieser
Arbeit leider zu früh dahin geschiedenen Herrath
Professor Dr. Karl Birkmann zu Dank verpflichtet.

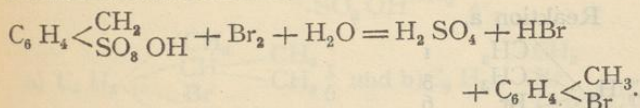
Brom
Sulfosäure
schiedene
a) Es
Sulfosäure
 C_2H_4
b) D
Spaltung
bromsub
 $C_2H_4 <$
Es
Versuch
die All
aber zu
gruppe
Es
suchung
die
die
die
die
i
r
r
r
r

Brom in die wässrige Lösung einer aromatischen Sulfosäure gebracht, verändert diese nach zwei verschiedenen Richtungen.

a) Es entsteht neben Bromwasserstoff eine bromirte Sulfosäure z. B.



b) Das Brom bewirkt im Verein mit Wasser eine Spaltung der Sulfosäure in Schwefelsäure und einen bromsubstituirtten Kohlenwasserstoff¹ z. B.



Es wurden von Kelbe und Andern eine Reihe von Versuchen angestellt, welche den Zweck hatten, zunächst die Allgemeinheit der Reaktion (b) festzustellen, ferner aber zu ermitteln, ob das Brom, indem es die Sulfo-Gruppe verdrängt, die Stelle derselben einnimmt.

Es wurden bis jetzt in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen:

die p-Toluolsulfosäure²,

die Sulfosäuren des m-, o-, und p-Xylols³

die Pseudocumolsulfosäure⁴

die α - und β -m-Isocymolsulfosäure⁵

¹ Kelbe. Ann. Ch. u. Ph. 1881, 50.

² Arnold. Dissertation. Karlsruhe 1886.

³ Kelbe und Stein. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 2137.

⁴ Kelbe und Pathe. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 1546.

⁵ Kelbe und Czarnomsky. Ann. Ch. u. Ph. 235, 272 und Berberich, Dissertation. Basel 1886.

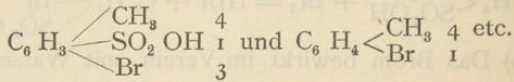
Es fand sich, dass bei der Einwirkung des Brom auf die wässrigen Lösungen aller dieser Sulfosäuren sowohl die Reaktion a als auch b gleichzeitig verlaufen. Es fand sich ferner, dass, indem das Brom die Sulfogruppe verdrängt, es die Stelle derselben einnimmt.

So entstand aus:

p-Toluolsulfosäure:

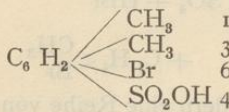
Reaktion a.

Reaktion b.

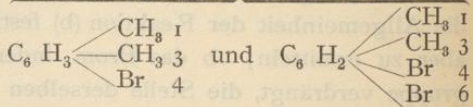


aus m-Xylolsulfosäure: $C_6 H_3 CH_3 \cdot CH_3 SO_2 OH$

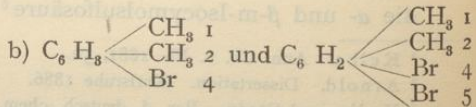
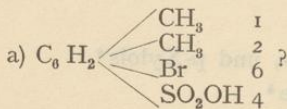
Reaktion a.



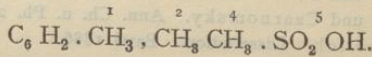
Reaktion b.

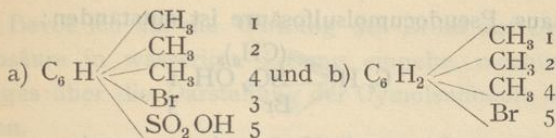


aus o-Xylolsulfosäure $C_6 H_3 CH_3 CH_3 SO_2 OH$

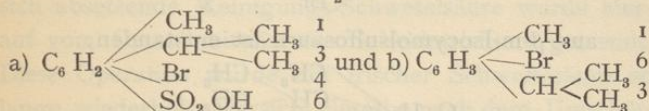
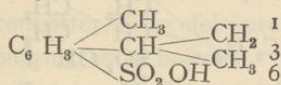


aus Pseudocumolsulfosäure

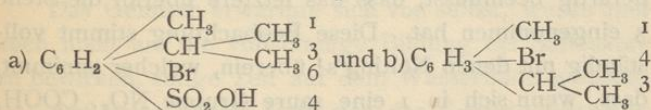
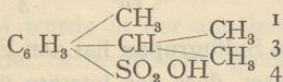




aus α -m-Isocymolsulfosäure

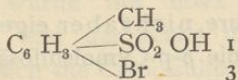


aus β -m-Isocymolsulfosäure

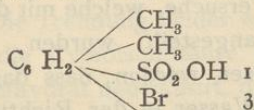


Die angeführten Beispiele zeigen aber noch mehr. Wenn wir in den Bromsulfosäuren nur die Sulfogruppe und das Brom mit Zahlen, und zwar die erstere mit 1 bezeichnen, so ergibt sich folgendes:

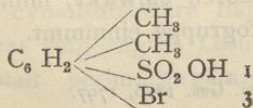
aus p-Toluolsulfosäure ist entstanden:



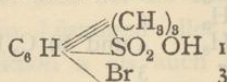
aus m-Xylolsulfosäure ist entstanden:



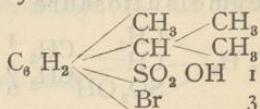
aus o-Xylolsulfosäure ist entstanden:



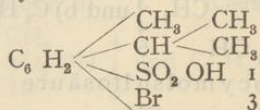
aus Pseudocumolsulfosäure ist entstanden:



aus α -m-Isocymolsulfosäure ist entstanden:



aus β -m-Isocymolsulfosäure ist entstanden:



das heisst: »Die Sulfogruppe hat den Eintritt des Brom derartig beeinflusst, dass das letztere überall die Stelle 3 eingenommen hat. Diese Beobachtung stimmt vollständig mit denen Nölting's¹ überein, welcher annimmt, dass, wenn sich in 1 eine saure Gruppe NO₂, COOH, SO₃H befindet, sich bei der Einwirkung des Halogens immer hauptsächlich Meta-Derivate bilden.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche werden zeigen, dass sich in gleicher Weise der Einfluss der Sulfogruppe äussert beim Eintritt von Brom in die α -p-Cymolsulfosäure, nicht aber eigenthümlicher Weise beim Eintritt in die β -p-Cymolsulfosäure. Dort nimmt das Brom die Stelle 4 ein.

Durch die Versuche, welche mit der α - und β -p-Cymolsulfosäure angestellt wurden, soll ausserdem wiederum bewiesen werden, dass das Brom, wenn es im Verein mit Wasser in der Richtung der Reaktion b auf die Sulfosäuren einwirkt, immer die Stelle der verdrängten Sulfogruppe einnimmt.

¹ Ber. d. D. chem. Ges. 1876, 1797.

Bevor ich auf die Wirkung des Brom auf Cymolsulfosäure in wässriger Lösung eingehe, möchte ich Einiges über die Darstellung der Cymolsulfosäure selbst sagen.

Das gewöhnliche, käufliche Cymol wurde zuerst mit wenig concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, um es von Verunreinigungen zu befreien. Die beim Stehen sich absetzende Reinigungs-Schwefelsäure wurde hierauf vom Cymol mittelst des Scheidetrichters getrennt. Diese Operation wurde mit frischer Schwefelsäure so lange wiederholt, bis sich dieselbe nach dem Umschütteln fast nicht mehr färbte. Das auf diese Weise rein erhaltene Cymol wurde in der annähernd berechneten Menge rauchender Schwefelsäure gelöst.

Das Gemisch erwärmte sich von selbst, wurde aber auch noch um die vollständige Bildung der Sulfosäure zu bewirken, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Auf diese Weise löste sich das Cymol vollständig in rauchender Schwefelsäure. Das Ende der Reaktion erkannte man daran, dass einige Tropfen der Lösung in Wasser gebracht, dieses nicht mehr trübten.

Das entstandene Gemisch von Schwefelsäure und Cymolsulfosäure wurde mit etwa $\frac{1}{5}$ des Volums Wasser verdünnt und der Ruhe überlassen. Beim Erkalten trennte sich die Cymolsulfosäure von der verdünnten Schwefelsäure in Form einer dicken syrupartigen Masse. Die Trennung beider wurde durch einen Heber bewirkt, die Cymolsulfosäure mit Wasser verdünnt, mit Baryumhydrat neutralisirt, die Lösung filtrirt und zur Trockne verdampft. Dem Rückstand wurde mit Alkohol das cymolsulfosaure Baryum entzogen.

Aus der etwas eingeengten Lösung erhielt ich das Letztere in Gestalt perlmutterglänzender Blättchen,

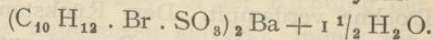
welche nochmals aus Wasser umkrystallysirt, völlig reines p-cymolsulfosaures Baryum lieferten.

Aus der letzten wässerigen Mutterlauge krystallisirte ein leicht lösliches Baryumsalz, welches ein un- deutlich krystallinisches Aussehen hatte. Bei Behand- lung desselben mit Phosphorpentachlorid und Ammo- niak erhielt ich ein Sulfamid, welches bei 148° C. schmolz, also identisch mit dem Sulfamid der zuerst von Remsen¹ entdeckten und von mir beschriebenen β -Cy- molsulfosäure ist.

Das aus Wasser einige Male umkrystallisirte reine α -cymolsulfosaure Baryum wurde in Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt, das entstandene Baryumsulfat abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Reaktion mehr auf Schwefel- säure gab.

Die so in wässriger Lösung erhaltene Sulfosäure wurde in einen Kolben gebracht, und die berechnete Menge Brom unter Schütteln bei einer Temperatur von $40-50^{\circ}$ tropfenweise zugegeben. Es setzte sich hierbei ein gelbes Oel zu Boden, welches von der wässrigen Lösung mittelst eines Scheidetrichters getrennt wurde. Um die Bromcymolsulfosäure rein zu erhalten wurde das in der Flüssigkeit noch suspendirte Oel abdestillirt; es blieb eine vollständig klare Lösung der Bromcy- molsulfosäure zurück, von der einige Salze hergestellt wurden.

Bromcymolsulfosaures Baryum.



Die Lösung der Säure wurde mit Aetzbaryt neu- tralisirt, der überschüssige Aetzbaryt mit Kohlensäure

¹ Chemical Journal 1883 Vol. V pag. 149—161.

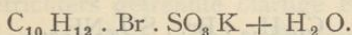
ausgefällt, vom schwefelsauren und kohlsauren Baryt abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen.

Das Filtrat wurde eingedampft; beim Erkalten krystallisirte das Baryumsalz in Nadeln aus, die sich zu Warzen vereinigten, wenn die Lösung concentrirt war. Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich.

0,5478 gr verloren bei 100—110° C. 0,02 gr und
0,3587 gr lieferten mit Schwefelsäure abgeraucht
0,1095 gr schwefelsaures Baryum.

Berechnet:	Gefunden:
Ba: 18,31 Proc.	17,95 Proc.
H ₂ O: 3,61 „	3,65 „

Bromcymolsulfosaures Kalium.

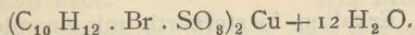


Das Baryumsalz wurde in heissem Wasser gelöst, mit kohlsaurem Kalium das Baryum als kohlsaures Baryum ausgefällt, letzteres abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat abgedampft. Beim Erkalten krystallisirte das Kaliumsalz als farblose in Wasser leicht lösliche Nadeln aus.

0,2924 gr verloren bei 100—110° C. 0,0146 gr
und gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0715 gr
schwefelsaures Kalium

Berechnet:	Gefunden:
K: 11,17 Proc.	10,91 Proc.
H ₂ O: 5,15 „	4,96 „

Bromcymolsulfosaures Kupfer.



Das Baryumsalz wurde in Wasser gelöst, mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, das entstandene

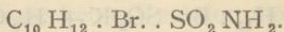
Baryumsulfat abfiltrirt, das Filtrat vollständig eingedampft, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen.

Schwefelsaures Kupfer blieb zurück, bromcymolsulfosaures Kupfer ging in Lösung. Von der Lösung wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst. Bei genügender Concentration krystallisirte das Salz in hellblauen Nadeln, die an der Luft rasch verwitterten.

0,531 gr verloren bei 100—110° C. 0,137 gr und gaben 0,0484 gr. Cu O.

Berechnet:	Gefunden:
Cu : 7,3 Proc.	7,27 Proc.
H ₂ O : 25,03 „	25,8 „

Bromcymolsulfamid.



Zur Herstellung des Sulfamids wurde das bei 120° C. getrocknete Kaliumsalz verwendet. Etwa 5 Gramm des Salzes wurden in einer Porzellanschale mit überschüssigem Phosphorpentachlorid zusammengebracht und umgerührt. Das Gemisch der beiden trocknen Substanzen wurde flüssig. Durch Uebergiessen der entstandnen Flüssigkeit mit Ammoniak wurde das in ihr enthaltene Sulfochlorid in das Sulfamid übergeführt. Dieses war anfangs flüssig, wurde aber später fest. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, das Sulfamid abfiltrirt und in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Wasser zur klaren, kalten, alkoholischen Lösung fiel das Sulfamid aus, löste sich beim Erwärmen wieder auf, um dann beim Erkalten in sternartig mit einander verbundenen Nadeln auszukrystallisiren; der Schmelzpunkt derselben lag bei 152° C.

Das aus 0,2040 gr entwickelte Ammoniak wurde durch 6,55 ccm. $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure neutralisirt.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,79 Proc.	4,48 Proc.

Das bei der Bromirung der α -Cymolsulfosäure entstandene Oel liess sich durch Destillation mit Wasserdampf in zwei Theile zerlegen, einen mit Dampf flüchtigen und einen nicht flüchtigen. Letzterer wurde wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht. Ersterer ist eine schwach gelb gefärbte, öartige Flüssigkeit, besitzt einen aromatischen Geruch und ist schwerer als Wasser.

Um die Zusammensetzung und die Constitution derselben nachzuweisen, wurde die vom Wasser mittelst eines Scheidetrichters getrennte öartige Flüssigkeit in rauchender Schwefelsäure gelöst. Sie löste sich unter Erwärmung sehr rasch und lieferte bei geeignetem Verdünnen mit Wasser eine in Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche hygroskopische Sulfosäure. Das Kaliumsalz derselben wurde, wie oben beschrieben, durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das Sulfamid verwandelt. Letzteres ist in verdünntem Alkohol leicht löslich und krystallisirte daraus in Nadeln, die bei 194° C. schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

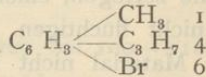
0,2565 gr. gaben, mit Natronkalk geglüht, soviel Ammoniak, dass 7,4668 ccm. $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure davon neutralisirt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
N: 4,79 Proc.	4,74 Proc.

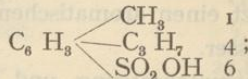
Aus der Analyse ergibt sich, dass das vorliegende Sulfamid ein Bromcymolsulfamid ist, und aus dem Schmelzpunkt desselben, dass es mit dem, welches

Remsen¹ aus einer Bromcymolsulfosäure erhielt, die er durch Lösen des gewöhnlichen α -Bromcymols in einem Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure dargestellt hatte, identisch ist.

Das Bromcymol, welches sich gebildet hatte, als ich die α -Cymolsulfosäure in wässriger Lösung mit Brom behandelte, ist mithin ebenfalls α -Bromcymol:

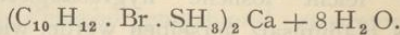


Die α -Cymolsulfosäure hat aber die Constitution



es muss also das Brom an die Stelle der Sulfogruppe getreten sein. Da Material genug vorhanden war, so habe ich noch einige von Remsen nicht beschriebene Salze hergestellt.

Bromcymolsulfosaures Calcium.



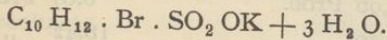
Die freie Bromcymolsulfosäure in Wasser gelöst, wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt. Beim Eindampfen krystallisirte das Salz in langen, glänzenden Nadeln, die sowohl in heissem Wasser als auch in Alkohol löslich waren.

0,3882 gr verloren bei 100—110° C. 0,0917 gr und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,062 gr schwefel-saures Calcium.

Berechnet:	Gefunden:
Ca: 5,07 Proc.	4,7 Proc.
H ₂ O: 23,63 „	22,76 „

¹ Chemical Journal 1883. Vol. IX pag. 149—161.

Bromcymolsulfosaures Kalium.



Entstand durch Versetzen von Bromcymolsulfosaurem Calcium mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat. Es bildet lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die an der Luft leicht verwittern.

I. 0,4126 gr verloren bei 100 — 110° C. 0,0639 gr H₂O und lieferten 0,0894 gr. schwefelsaures Kalium.

II. 0,484 gr verloren bei 100 — 110° C. 0,0584 gr Wasser und gaben 0,1133 gr. schwefelsaures Kalium.

Bei Analyse I war das Salz noch etwas feucht, bei II schon etwas verwittert, deshalb stimmten diese Analysen nicht genau: auf das trockne Salz berechnet stimmt dagegen die Kaliumbestimmung genügend:

Berechnet:

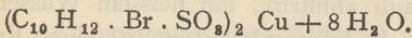
Gefunden:

für das trockene Salz

K: 11,75

I: 11,49. II: 11,69.

Bromcymolsulfosaures Kupfer.

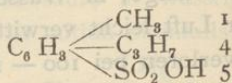


Das Bromcymolsulfosaure Calcium wurde mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, das entstandene schwefelsaure Calcium abfiltrirt, und die Lösung bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, vom schwefelsauren Kupfer abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, worauf das zurückbleibende Salz aus Wasser umkrystallisirt wurde. Es krystallisirte in bläulich weissen Nadeln, die beim Trocknen unter Krystallwasserverlust vollständig weiss wurden.

0,3929 gr verloren bei 100 — 110° C. 0,0724 gr und gaben 0,0304 gr. Kupferoxyd.

Berechnet:	Gefunden:
Cu : 7,96 Proc.	8,07 Proc.
H ₂ O : 18,20 „	18,42 „

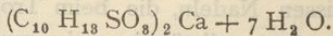
β-Cymolsulfosäure.



Durch nascirenden Wasserstoff kann der beschriebenen Bromcymolsulfosäure das Brom vollständig und leicht entzogen werden. Es entsteht dabei, indem Brom durch Wasserstoff ersetzt wird, eine zweite Cymolsulfosäure.

Das bromcymolsulfosaure Calcium wurde mit kohlensaurem Ammonium versetzt, das entstandene kohlensaure Calcium abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Die Lösung wurde in einen Kolben gebracht, mit Ammoniak und Zinkstaub versetzt. Bei schwacher Erwärmung trat die Reaction lebhaft ein; um sie möglichst zu beschleunigen, hielt man die Temperatur auf dem Wasserbade während ungefähr 30 Stunden auf 25—30° C. Danach wurde der überschüssige Zinkstaub abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen und die Lösung behufs vollständiger Entfernung des Ammoniaks bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser ausgezogen, vom Zinkoxydhydrat abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen und das im Filtrat vorhandene Ammoniumsalz durch Kochen mit Kalkhydrat in das Calciumsalz verwandelt.

β-Cymolsulfosaures Calcium.

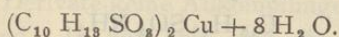


Lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.
0,3408 gr verloren bei 100 — 110° C. 0,0711 gr und

gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0768 gr schwefelsaures Calcium.

Berechnet:	Gefunden:
Ca : 21,29 Proc.	20,98 Proc.
H ₂ O : 6,76 „	6,63 „

β-Cymolsulfosaures Kupfer.

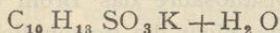


Die Lösung des oben erwähnten Calciumsalzes wurde mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, das schwefelsaure Calcium abfiltrirt, die Lösung vollständig eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, das überschüssige schwefelsaure Kupfer abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, endlich der Rückstand in heissem Wasser gelöst und bis zur genügenden Concentration eingedampft. Aus der grünen wässerigen Lösung krystallisirte das Salz beim Erkalten in hellblauen Blättchen.

0,2911 gr verloren bei 100—110° C. 0,0672 gr und gaben 0,0352 gr Kupferoxyd.

Berechnet:	Gefunden:
Cu : 9,95 Proc.	9,31 Proc.
H ₂ O : 22,74 „	23,08 „

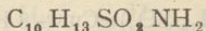
β-Cymolsulfosaures Kalium.



Die Lösung des Calciumsalzes wurde mit kohlen-saurem Kalium versetzt, das entstandene kohlen-saure Calcium abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte das Salz in Blättchen. Letztere sind in Wasser so leicht löslich, dass beim Erkalten zugleich auch das überschüssige kohlen-saure Kalium auskrystallisirt. Um das Salz rein zu erhalten, wurde das auskrystallisirte Product mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand

in Wasser gelöst und die wässrige Lösung zur Krystallisation eingedampft. Verschiedene Analysen, die von diesem Salz gemacht wurden, lieferten ungenaue Resultate, wahrscheinlich in Folge des Gehalts desselben an Kaliumkarbonat.

β-Cymolsulfamid.

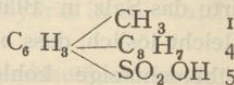


Das Kaliumsalz wurde bei 120 — 130° C. getrocknet, mit Phosphorpentachlorid gemischt, beim Umrühren wurde das Gemisch flüssig. Mit Ammoniak übergossen, verwandelte es sich in einen käseartigen Niederschlag. Derselbe krystallisirte aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind und bei 148° C. schmelzen.

0,1518 gr entwickelten mit Natronkalk erhitzt, soviel NH₃, dass 6,9 ccm. $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure dadurch neutralisirt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
N: 6,57 Proc.	6,28 Proc.

Aus den Eigenschaften der Salze und vor Allem aus dem Schmelzpunkt des Sulfamids ist ersichtlich, dass die Cymolsulfosäure, welche entstanden ist, als in der α-Bromcymolsulfosäure das Brom durch Wasserstoff ersetzt wurde, nicht die gewöhnliche α-Cymolsulfosäure ist. Da aber nur zwei Sulfosäuren des p-Cymols möglich sind, so muss die oben beschriebene zweite die β-Cymolsulfosäure



sein.

Nach Ad. Claus und C. Kratz¹ entstehen beim

¹ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1880, 901.

Behandeln des p-Cymols mit Schwefelsäure zwei Sulfo-
säuren. Die genannten Forscher beschreiben später¹ die
 β -Cymolsulfosäure und einige Derivate derselben. Gleich-
zeitig zeigen sie, dass das von P. Spica₂ beim Lösen des
p-Cymols in Schwefelsäure erhaltene schwerlösliche
cymolsulfosaure Baryum und ebenso die aus demselben
dargestellten Derivate keine Abkömmlinge der β -Cymol-
sulfosäure sind. In der That sind die Eigenschaften
der von Spica beschriebenen Producte denen der von
Kelbe³ entdeckten α -m-Isocymolsulfosäure so ähnlich,
namentlich stimmt der Schmelzpunkt des Sulfamids
73,5—74° (uncorrig.) so auffallend mit dem des
 α -m-Isocymolsulfamids (Schmelzpunkt 74° uncorr.) über-
ein, dass man zu der Ansicht kommen musste, die von
Spica als Derivate der β -p-Cymolsulfosäure beschrie-
benen Verbindungen seien solche der α -m-Isocymolsul-
fosäure. Das aus dem schwerlöslichen Baryumsalz er-
haltene Cymol wurde denn auch später von P. Spica⁴
als m-Isocymol erkannt.

Aber auch wenn man die Angaben von A. Claus
und C. Kratz über die β -p-Cymolsulfosäure mit denen
von J. Remsen⁵ gemachten und von mir oben be-
schriebenen Beobachtungen vergleicht, so wird man
finden, dass dieselben mit den Angaben von Claus und
Kratz durchaus nicht übereinstimmen. Remsen sagt,
das β -Cymolsulfamid krystallisire in glänzenden bei
148° (uncorr.) und bei 151° (corr.) schmelzenden Nadeln.
Claus und Kratz dagegen haben das β -Cymolsulfamid

¹ Bericht d. Deutsch. Chem. Ges. 1881, 2142.

² Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1881, 652.

³ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1880, 1548.

⁴ Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1882, 416. Garz.
chim. ital. 12. 482. Garz. chim. ital. 12, 543.

⁵ American. chem. Journal 1883, vol. V pag. 149—161.

bis jetzt nur in Form eines unkrystallinischen Oeles erhalten können. Ferner wird von Claus und Kratz das β -cymolsulfosaure Baryumsalz als eine durchaus unkrystallinische, zähe, leimartige Masse, die sich zu Fäden ziehen lässt und sich beim Eintrocknen über Schwefelsäure in eine gelbliche, hornartige Masse verwandelt, die sich zu einem weissen staubigen Pulver zerreiben lässt, beschrieben. Nach denselben ist das p-cymol- β -sulfosaure Blei ein nicht krystallisirendes, ungemein leicht lösliches Salz, das beim Eindampfen einen zähen Leim bildet; das Natron und Kalisalz der β -Cymolsulfosäure sind ebenfalls in Wasser sehr löslich, können jedoch in kleinen undeutlichen Krystallen erhalten werden. Das Kalksalz gleicht in Allem dem beschriebenen Baryumsalz und kann nicht krystallisirt erhalten werden.

Vergleicht man diese Beobachtungen der Herren Claus und Kratz mit den meinigen und denen von J. Remsen, so kommt man leicht zu der Ueberzeugung, dass die Verbindungen, welche Claus und Kratz für solche der β -p-Cymolsulfosäure ausgeben, entweder keine solche oder doch sehr unreine sind.

Um darüber noch einige Klarheit zu erhalten, habe ich versucht aus reinem Cymol die β -Cymolsulfosäure direct darzustellen, und arbeitete zu dem Zweck foldendermassen:

Das käufliche Cymol wurde in die α -Sulfosäure, diese in ihr Baryumsalz übergeführt, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt wurde. Mit Hülfe von Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf wurde aus diesem Salz das reine Cymol wieder abgespalten. Dieses reine Cymol wurde wieder in Schwefelsäure gelöst und die entstandenen Sulfosäuren in

die Baryumsalze übergeführt. Aus der Lösung derselben krystallisirte zuerst das Salz der α -Sulfosäure, später schied sich aus der dickflüssig gewordenen Mutterlauge ein wesentlich leichter lösliches, undeutlich krystallisirendes Salz ab, das beim Umkrystallisiren in kleinen Blättchen krystallisirte.

Da die Menge, die ich von diesem Salz erhielt, nur gering war, so habe ich mich darauf beschränkt, seine Identität mit dem Baryumsalz der β -Cymolsulfosäure dadurch nachzuweisen, dass ich es in das Sulfamid überführte. In bekannter Weise erhielt ich auch ein Sulfamid, dessen Eigenschaften genau mit denen des β -Cymolsulfamids übereinstimmten. Es schmolz wie dieses bei 148° und krystallisirte wie dasselbe in Nadeln.

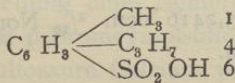
Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgende Resultate: 0,205 gr lieferten beim Glühen mit Natronkalk soviel Ammoniak, dass 9,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure neutralisirt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
N: 6,57 Proc.	6,56 Proc.

Demnach enthalten die von Claus und Kratz als β -Cymolsulfosäurederivate bezeichneten Produkte zwar höchst wahrscheinlich Derivate der β -Cymolsulfosäure, sie sind aber sicher nicht rein.

Constitution der durch Bromirung der α -p-Cymolsulfosäure entstandenen Bromcymolsulfosäure.

Wenn in der α -Cymolsulfosäure



Benzolwasserstoff ersetzt wird durch Brom, so kann das letztere die Stelle 2, 3 und 5 einnehmen. Welche

Stelle es eingenommen hat, lässt sich verhältnissmässig leicht ermitteln, wenn aus der Bromcymolsulfosäure das Bromcymol abgespalten wird. Entsteht dabei das α -Bromcymol, so muss das Brom die Stelle 2 einnehmen, entsteht β -Bromcymol, so kann es die Stellen 3 oder 5 eingenommen haben. Von diesen 3 Fällen ist der wahrscheinlichste¹ der, dass das Brom in 2 eintritt, und wurde dies auch durch Versuch bestätigt.

Das bromcymolsulfosaure Baryum wurde mit Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf gespalten. Das erhaltene Bromcymol wurde durch Destillation im Dampfstrom gereinigt und, um seine Constitution zu ermitteln, wiederum durch Lösen in rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt.

Aus der Lösung der Sulfosäure in der überschüssigen Schwefelsäure scheidet sich die erstere in Gestalt kleiner hygroskopischer Nadeln aus, beim Verdünnen mit $\frac{1}{5}$ Volum Wasser. Dieselben wurden abgesaugt, mit entsprechend verdünnter Schwefelsäure gewaschen, in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Das so erhaltene Baryumsalz wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren in Gestalt grosser farbloser Nadeln rein erhalten.

Die Constitution des fraglichen Bromcymols wurde ganz ausser Zweifel gestellt durch die Ueberführung des Baryumsalzes in das Sulfamid. Ich erhielt ein Sulfamid, welches aus verdünntem Alkohol in langen bei 194° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

0,1542 gr gaben mit Natronkalk geglüht soviel Ammoniak, dass 5,2416 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure neutralisirt wurden.

¹ Nölling: Gesetzmässigkeit bei der Substitution des Benzols. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 1797.

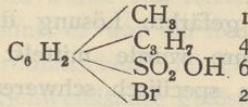
Berechnet:

Gefunden:

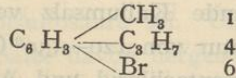
N: 4,79 Proc.

4,76 Proc.

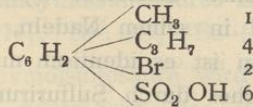
Demnach ist das vorliegende Sulfamid ein Derivat der α -Bromcymolsulfosäure



Damit ist aber auch die Constitution des Bromcymols nachgewiesen, welches aus der Bromcymolsulfosäure abgespalten wurde, welche ihrerseits durch Bromiren der α -Cymolsulfosäure entstand. Da dieses Bromcymol das α -Bromcymol



war, so muss die Constitution der Bromcymolsulfosäure



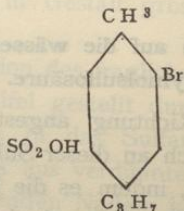
sein. Das Brom ist also in die Metastellung zur Sulfogruppe eingetreten.

Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der β -p-Cymolsulfosäure.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche hatten den Zweck, auch an dieser Sulfosäure zu untersuchen, ob das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängt, die Stelle derselben einnimmt. Dieselben führten zur Darstellung eines isomeren p-Bromcymols und einer isomeren p-Bromcymolsulfosäure.

Das β -cymolsulfosaure Calcium wurde mit Schwefelsäure übergossen, das entstandene schwefelsaure Calcium abfiltrirt, die frei gewordene Sulfosäure in

einen Kolben gebracht und die berechnete Menge Brom tropfenweise, unter Schütteln, bei einer Temperatur von 45—50° C. zugesetzt. Hierbei schied sich ein Oel aus, dessen Menge mit der Temperatur wuchs. Die etwas gelb gefärbte Lösung der entstandenen Bromcymolsulfosäure wurde mittelst eines Scheidetrichters von dem specifisch schweren Oel getrennt. Das in der Flüssigkeit suspendirte Oel wurde abdestillirt und die wässrige Lösung dadurch vollständig klar. Dieselbe wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das in Nadeln krystallisirende Baryumsalz wurde in das ebenfalls Nadeln bildende Kaliumsalz verwandelt, dieses bei einer Temperatur von 120—130° C. getrocknet und mittelst Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das Sulfamid übergeführt. Letzteres krystallisirte aus verdünntem Alkohol in seinen Nadeln, die bei 194° C. schmolzen. Mithin ist es identisch mit dem Bromcymolsulfamid, welches durch Sulfurirung des gewöhnlichen Bromcymols entsteht, und hat folglich folgende Constitution:



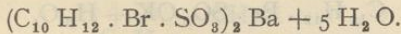
Da es schon früher beschrieben, wurde es nicht weiter untersucht.

Um die Constitution des bei der Bromirung der β -Cymolsulfosäure entstandenen Oels zu ermitteln, wurde dasselbe zunächst mit Wasserdampf destillirt, wobei ich zwei Producte erhielt, ein mit Wasserdampf flüchtiges

und ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges. Letzteres sah dunkelbraun aus und wurde wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht. Das mit Wasser überdestillirte Oel wurde von letzterem mittelst Scheidetrichter getrennt; es war ein hellgelb gefärbtes Oel von schwach aromatischem Geruch. Dasselbe wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst, anfangs unter Abkühlung, später unter Erwärmung.

Bei geeignetem Verdünnen mit Wasser krystallisirte die entstandene Sulfosäure in Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Nach dem Schmelzpunkt des noch zu beschreibenden Sulfamids schloss ich, dass es eine neue Bromcymolsulfosäure sei. Um dies festzustellen, wurden einige Salze davon hergestellt.

Bromcymolsulfosaures Baryum.

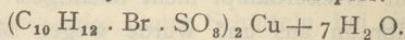


Die Bromcymolsulfosäure wird in Wasser gelöst, mit Aetzbaryt neutralisirt, das überschüssige Aetzbaryt mit Kohlensäure als kohlen-saures Baryum ausgefällt, schwefelsaures und kohlen-saures Baryum abfiltrirt und mit heissem Wasser gut nachgewaschen. Das klare, farblose Filtrat wurde bis zur geeigneten Concentration eingedampft. Nach kurzer Zeit schieden sich an der Oberfläche sowie auf dem Boden grosse, farblose Blättchen ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser sowie in Alkohol leichter löslich sind.

0,5991 gr verloren bei 100—110° C. 0,0710 gr und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1647 gr schwefelsaures Baryum.

Berechnet:	Gefunden:
Ba : 16,89 Proc.	16,88 Proc.
H ₂ O : 11,09 „	11,85 „

Bromcymolsulfosaures Kupfer.

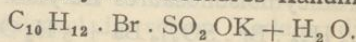


Das Baryumsalz wurde mit einem Ueberschuss von schwefelsaurem Kupfer versetzt, das entstandene schwefelsaure Baryum abfiltrirt, das Filtrat bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, vom schwefelsauren Kupfer abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand krystallisirte aus Wasser in kleinen Blättchen.

0,4342 gr verloren bei 100—110° C. 0,069 gr und gaben 0,0443 gr Kupferoxyd.

Berechnet:	Gefunden:
Cu: 8,15 Proc.	8,136 Proc.
H ₂ O: 16,3 „	16,12 „

Bromcymolsulfosaures Kalium.

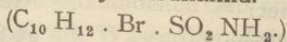


Das Baryumsalz wurde mit einer Lösung von Kaliumcarbonat digerirt. Das entstandene kohlen-saure Baryum abfiltrirt und das klare, farblose Filtrat bis zur genügenden Concentration eingedampft. Es krystallisirten beim Erkalten Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,5878 gr verloren bei 100—110° C. 0,0342 gr und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1464 gr schwefelsaures Kalium.

Berechnet:	Gefunden:
K: 11,17 Proc.	11,165 Proc.
H ₂ O: 5,16 „	5,81 „

Bromcymolsulfamid.



Das bei 120—130° C. getrocknete Kaliumsalz wurde

mit Phosphorpentachlorid rasch umgerührt und das flüssig gewordene Product mit concentrirtem Ammoniak übergossen; beim Erkalten schied sich das Sulfamid ab. Es krystallisirte aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser fast unlöslich waren und bei 171° C. schmolzen.

0,1179 gr entwickelten beim Glühen mit Natronkalk soviel Ammoniak, dass 3,968 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-schwefelsäure neutralisirt wurden.

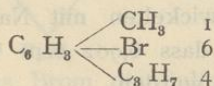
Berechnet:

Gefunden:

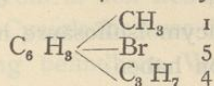
N: 4,79 Proc.

4,71 Proc.

Der Schmelzpunkt dieses Sulfamids deutet darauf hin, dass hier eine neue Bromcymolsulfosäure vorliegt. Daraus geht zunächst hervor, dass das Bromcymol, aus dem sie entstanden ist, nicht das gewöhnliche α -Bromcymol



sein kann. Demnach müsste es, da nur zwei Bromcymole möglich sind, das β -Bromcymol



sein. Damit wäre wiederum gezeigt, dass, wenn Brom auf die wässrige Lösung der β -Cymolsulfosäure einwirkt, das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängt, die Stelle derselben einnimmt.

Um über die Stellung der Sulfogruppe Klarheit zu erhalten, verfuhr ich folgendermassen:

Das Sulfamid der eben erwähnten Bromcymolsulfosäure wurde in starkem alkoholischem Ammoniak gelöst und die Lösung etwa 25—30 Stunden lang auf dem Wasserbade mit Zinkstaub erwärmt.

Nach dieser Zeit gab die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt einen bedeutenden Niederschlag von Bromsilber. Sie wurde vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat behufs vollständiger Entfernung des Ammoniaks bis zur Trockne eingedampft. Das im Rückstande vorhandene entbromte Sulfamid wurde mit verdünntem Alkohol ausgezogen; es krystallisirte daraus ebenso wie aus Wasser in grossen sechseckigen Tafeln, die bei 115° schmolzen.

Es stimmte also der Schmelzpunkt mit dem des α -Cymolsulfamids überein; mithin steht die Sulfogruppe in der gewonnenen Bromcymolsulfosäure in der Orthostellung zur Methylgruppe.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $C_{10}H_{12}SO_2NH_2$.

0,1526 gr entwickelten mit Natronkalk geglüht soviel Ammoniak, dass 6,902 ccm $1/10$ Normalschwefelsäure neutralisirt wurden.

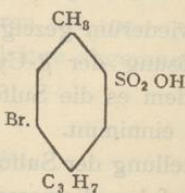
Berechnet:

N: 6,57 Proc.

Gefunden:

6,32 Proc.

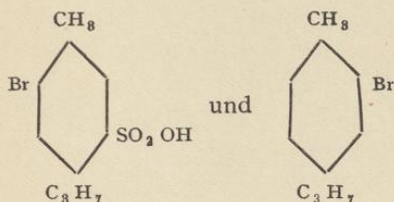
Die neue Bromcymolsulfosäure muss demnach die folgende Constitution haben:



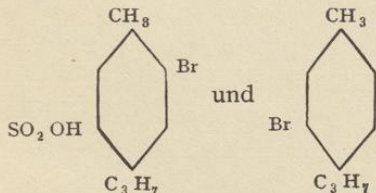
Dass das Brom zwischen Sulfogruppe und Propylgruppe eintritt, ist nicht anzunehmen.

Die Resultate der vorstehend beschriebenen Versuche sind kurz folgende:

1) Bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung von α -Cymolsulfosäure entstehen zwei Producte:



2) Bei der Einwirkung vom Brom auf die wässrige Lösung der β -Cymolsulfosäure entstehen auch zwei Producte:



3) Da, wo das Brom die Sulfogruppe verdrängt, tritt es an die Stelle derselben.

4) Tritt das Brom in den Benzolkern ein, so substituirt es in der α -Cymolsulfosäure das zur Sulfogruppe in der Metastellung befindliche Wasserstoffatom, bei der β -Cymolsulfosäure dagegen das zur Sulfogruppe in der Para-Stellung befindliche.

5) Bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der β -Cymolsulfosäure entstand ausserdem eine bis dahin nicht bekannte Bromcymolsulfosäure.

6) Beim Sulfuriren sowohl des α -, als auch des β -Bromcymol tritt die Sulfogruppe in die Parastellung zum Brom.

Karlsruhe, im Juli 1887.

Kristalle, im Juli 1887.

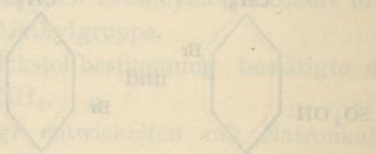
2) Beim Schmelzen sowohl des als auch des Bromacryl mit der Substanz in die Parastellung

der Lösung der 2-Cyanoalkohole entsteht ein-
bei der Einwirkung von Brom auf die wässe-
re Parastellung befindlicher

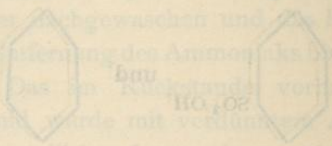
der 2-Cyanoalkohole dagegen aus zur Substanz in
in der Metastellung befindlichen Wasserstoffatome, bei
steht es in der 2-Cyanoalkohole das zur Substanz

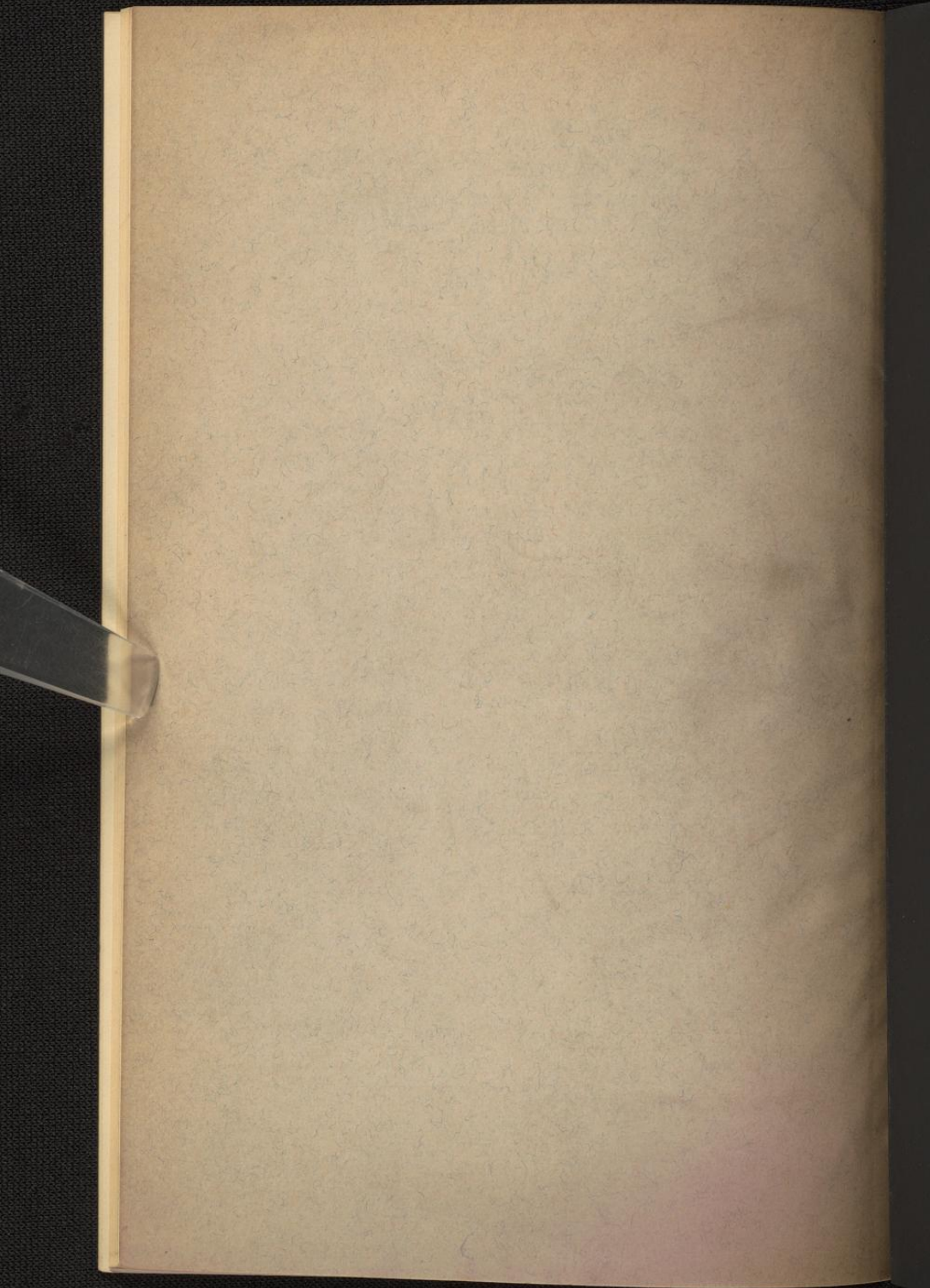
4) Trifft das Brom in den Benzoln ein, so sub-
tritt es an die Stelle derselben.

5) Da, wo das Brom die Substanz verdrängt
aus dem 2-Cyanoalkohole verdrängt wird



6) Bei der Einwirkung von Brom auf die wässe-
rige Lösung der 2-Cyanoalkohole entstehen zwei
Produkte, nämlich ein gelberes und ein weißeres,
das, wie sich durch die Analyse ergibt, aus dem
Cyanoalkohol und Wasser besteht.







N11< 51972511 090

KIT-Bibliothek

