

### 413. Werner Kelbe und N. von Czarnomski: Ueber die $\beta$ -*m*-Isocymolsulfosäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Wenn man die wässrige Lösung der  $\alpha$ -*m*-Isocymolsulfosäure mit Brom (in Bromwasserstoff gelöst) bei 40° zusammenbringt, so entsteht neben einer Bromcymolsulfosäure viel Schwefelsäure und Bromcymol. <sup>1)</sup> Durch Auflösen dieses Bromcymols in rauchender Schwefelsäure erhält man eine zweite Bromcymolsulfosäure, die dadurch interessant ist, dass sie die  $\beta$ -*m*-Isocymolsulfosäure <sup>2)</sup> liefert, wenn man in ihr mittelst Natriumamalgam das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Um die Identität der beiden Sulfosäuren mit Sicherheit zu constatiren, haben wir sowohl von der  $\beta$ -*m*-Isocymolsulfosäure, erhalten durch Auflösen von reinem *m*-Isocymol, als auch von der, welche entsteht, wenn man die erwähnte Bromcymolsulfosäure entbromt, eine Reihe von Salzen dargestellt und untersucht.

$\beta$ -*m*-Isocymolsulfosäure,  
erhalten durch Lösen von Cymol  
in Schwefelsäure.

$\beta$ -*m*-Isocymolsulfosäure,  
erhalten durch Entbromen der  
Bromcymolsulfosäure, welche beim  
Lösen des  $\alpha$ -Bromcymols in Schwe-  
felsäure entsteht.

1.  $\beta$ -cymolsulfosaures  
Baryum,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]_2\text{Ba}$   
+ 8 H<sub>2</sub>O,

erhalten durch Neutralisation der  
freien Säure mittelst Baryumcar-  
bonat.

0.645 g verloren 0.133 g H<sub>2</sub>O.

0.37 g lieferten 0.121 g SO<sub>4</sub>Ba.

	Ber. für 8 H <sub>2</sub> O	Gefunden
H <sub>2</sub> O	20.36	20.62 pCt.
Ba	19.37	19.18 »

1.  $\beta$ -cymolsulfosaures  
Baryum,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]_2\text{Ba}$   
+ 8 H<sub>2</sub>O,

erhalten aus dem Natriumsalz und  
Chlorbaryum in concentrirter Lö-  
sung.

1.006 g verloren 0.2 g H<sub>2</sub>O.

0.459 g lieferten 0.151 g SO<sub>4</sub>Ba.

	Ber. für 8 H <sub>2</sub> O	Gefunden
H <sub>2</sub> O	20.36	20.38 pCt.
Ba	19.37	19.17 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 39.

<sup>2)</sup> Das Cymol, welches ich anfänglich zu meinen Untersuchungen benutzte, enthielt, wie ich später in Gemeinschaft mit Hrn. Baur (diese Berichte XVI, 2562) fand, beträchtliche Mengen von Butyltoluol; die Verbindungen, die ich damals für Derivate der  $\beta$ -Cymolsulfosäure hielt, haben sich nachträglich als nicht ganz reine Derivate des Butyltoluols erwiesen.

2.  $\beta$ -cymolsulfosaures  
Kupfer,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]_2\text{Cu}$   
+  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,

erhalten durch Zusammenbringen  
äquivalenter Mengen von Baryum-  
salz mit schwefelsaurem Kupfer.

0.22 g verloren 0.025 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0.149 g lieferten 0.022 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Ber. für $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	11.41	11.59 pCt.
Cu	11.41	11.40 »

2.  $\beta$ -cymolsulfosaures  
Kupfer,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]_2\text{Cu}$   
+  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,

erhalten durch Zusammenbringen  
äquivalenter Mengen von Baryum-  
salz mit schwefelsaurem Kupfer.

0.384 g verloren 0.044 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0.435 g lieferten 0.060 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Ber. für $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	11.41	11.45 pCt.
Cu	11.41	11.1 »

3.  $\beta$ -cymolsulfosaures  
Natrium,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
erhalten aus dem Baryumsalz mit-  
telst Natriumcarbonat.

0.172 g verloren 0.032 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0.172 g lieferten 0.042 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

Ber. für $3\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	18.62	18.60 pCt.
Na	7.93	7.84 »

3.  $\beta$ -cymolsulfosaures  
Natrium,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
erhalten aus dem  $\alpha$ -Bromcymol-  
sulfosaurem Natrium mittelst Na-  
triumamalgam.

0.925 g verloren 0.174 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0.348 g lieferten 0.084 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

Ber. für $3\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	18.62	18.81 pCt.
Na	7.93	7.75 »

4.  $\beta$ -Cymolsulfamid,  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,

erhalten aus der freien Säure  
mittelst Phosphorpentachlorid und  
Ammoniak. Aus Alkohol umkry-  
stallisirt. Schmelzpunkt  $162^\circ\text{C}$ .

0.345 g lieferten 0.023 g N.

Berechnet	Gefunden
N	7.03
	6.95 pCt.

4.  $\beta$ -Cymolsulfamid,  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,

erhalten aus dem Natriumsalz mit-  
telst Phosphorpentachlorid und  
Ammoniak. Aus Alkohol umkry-  
stallisirt. Schmelzpunkt  $162^\circ\text{C}$ .

0.458 g lieferten 0.031 g N.

Berechnet	Gefunden
N	7.03
	6.87 pCt.

5.  $\beta$ -cymolsulfosaures Blei,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]_2\text{Pb} + 8\text{H}_2\text{O}$ ,

erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Bleicarbonat.

1.0855 g verloren 0.2055 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.445 g lieferten 0.172 g  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .

Berechnet für $8\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	18.56	18.93 pCt.
Pb	26.54	26.29 »

6.  $\beta$ -cymolsulfosaures Calcium,  $[C_{10}H_{13}SO_3]_2Ca + 5\frac{1}{2}H_2O$ ,  
aus der freien Säure erhalten mittelst Calciumcarbonat.

0.506 g verloren 0.089 g  $H_2O$ .

0.38 g lieferten 0.0925 g  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für $5\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$H_2O$	17.52	17.58 pCt.
Ca	7.08	7.10 »

Fügt man zu der wässrigen Lösung der  $\beta$ -*m*-Isocymolsulfosäure eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure und erwärmt auf etwa  $40^\circ$ , so verschwindet das Brom ziemlich schnell. Es entsteht auch hier Schwefelsäure, indem sich ein Bromcymol abscheidet, doch ist hier die Ausbeute an Bromcymol bei Weitem nicht so gross, als bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der  $\alpha$ -*m*-Isocymolsulfosäure. Im Gegensatz dazu erhält man hier aber sehr leicht ziemlich bedeutende Mengen einer Bromcymolsulfosäure, die aus Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure in schönen, grossen, glänzenden Prismen krystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot Br \cdot SO_2OH + 3H_2O$ .

0.438 g lieferten 0.100 g AgBr.

1.979 g verloren bei  $120^\circ$  0.297 g  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
$H_2O$	15.6	15.0 pCt.
Br	23.12	22.83 »

Karlsruhe, Juli 1884.

#### 414. G. Lunge: Ueber das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats.

(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

In der Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom  $\frac{3}{15}$ . Mai hat Mendelejew eine Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand gemacht, welche in diesen Berichten (S. 302 der Referate) in ausführlichem Auszuge wiedergegeben ist. Hiernach bezweifelt Mendelejew die Richtigkeit der von Naef und mir (diese Berichte XVI, 953) für das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats,  $H_2SO_4$ , aufgestellten Zahl, nämlich 1.8384 bei  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ , erstens weil dieselbe von den zweimaligen Angaben Marignac's, welche von