

261. Oscar Jacobsen: Ueber Pseudocumolsulfonsäuren und Brompseudocumolsulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie in der vorstehenden Mittheilung angegeben wurde, entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol zwei Pseudocumolsulfonsäuren, von denen keine mit der aus Pseudocumol und Schwefelsäure erhaltenen (1, 3, 4, 6) identisch ist. Um jene beiden Säuren in grösserer Menge aus Pseudocumol zu gewinnen, habe ich Monobrom- resp. Dibrompseudocumol in Sulfonsäuren übergeführt und diese durch Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak entbromt.

Monobrompseudocumolsulfonsäure, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{SO_3}H \cdot \overset{6}{Br}$. Reines, krystallisiertes Monobrompseudocumol (Schmp. 73° , Sdp. $236-238^\circ$) wurde in warmer, schwach rauchender Schwefelsäure gelöst, die entstandene Sulfonsäure durch Wasserzusatz zur Krystallisation gebracht, ausgesogen und auf porösen Thonplatten getrocknet.

Monobrompseudocumolsulfonsaures Natrium, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{SO_3}Na \cdot \overset{6}{Br} + H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es sehr schön in glasglänzenden, flachen Nadeln oder Blättern.

Das Calciumsalz, $[C_6H(CH_3)_3BrSO_3]_2Ca + 3H_2O$, durch Versetzen der heissen, verdünnten Natriumsalzlösung mit Chlorcalcium erhalten, krystallisirt beim Erkalten als eine weiche, aus feinen Nadeln bestehende Masse, welche über 100° unter starker Volumenvergrösserung das Krystallwasser verliert. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Das Amid, $C_6H(CH_3)_3Br \cdot (SO_2 \cdot NH_2)$, ist leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt es als eine sehr voluminöse, weiche, aus feinen Nadeln bestehende Masse. Schmelzpunkt 186° . Das aus diesem Amid durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 170° abgesprengte Monobrompseudocumol schmolz wieder scharf bei 73° ¹⁾.

Pseudocumolsulfonsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{SO_3}H$. Das gepulverte monobrompseudocumolsulfonsaure Natrium wurde in

¹⁾ Bekanntlich erhält man bei der Darstellung des Monobrompseudocumols stets ein flüssiges Nebenproduct. (Fittig u. Ernst, Ann. Chem. Pharm. 139, 187.) Ich habe grössere Mengen desselben durch oft wiederholtes starkes Abkühlen des zwischen 232 und 240° siedenden Haupttheils möglichst vollständig von dem festen Brompseudocumol befreit. Die ölige Flüssigkeit, in der ich ein

viel wässrigem Ammoniak vertheilt und nach und nach mit Zinkstaub versetzt. Nach einigen Tagen war das schwer lösliche Salz verschwunden. Das Ganze wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, die ziemlich concentrirte Lösung zunächst mit wenig Chlorbaryum versetzt, um Spuren von Schwefelsäure und unveränderter Brompseudocumolsulfonsäure zu entfernen, dann das Filtrat heiss mit überschüssigem Chlorbaryum behandelt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem aus dünnen Schuppen oder Blättchen bestehenden Krystallbrei.

Das Baryumsalz, $(C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot SO_3)_2Ba$, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Bei langsamem Erkalten krystallisirt es in büschelig vereinigten, dünnen Prismen. Wasserfrei.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot SO_3Na (+ \frac{1}{2}H_2O?)$, löst sich ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser. Die heiss gesättigte Lösung des Salzes erstarrt beim Erkalten zu einem steifen, aus mikroskopischen Nadeln oder Blättchen bestehenden Brei. Auch aus verdünnter, heisser Lösung wird das Salz nur in sehr kleinen, zu warzenförmigen Gruppen vereinigten Krystallen erhalten. In dem bei Zimmertemperatur lufttrocken gewordenen Salz wurden 3.93 und 3.98 pCt. Wasser gefunden. (Berechnet für $\frac{1}{2}H_2O$: 3.90 pCt.)

Das Amid, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot (SO_2 \cdot NH_2)$, ist leicht löslich in Alkohol. Die concentrirte, heisse, mit etwas Wasser versetzte Lösung erstarrt zu einem weichen, aus sehr feinen Prismen bestehenden Krystallbrei. Schmelzpunkt 172° . Das Amid stimmte in seinen Eigenschaften durchaus mit dem aus DuroI erhaltenen, bei $170-172^{\circ}$ schmelzenden Pseudocumolsulfamid überein.

Das Pseudocumenol, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{OH}$, wurde aus dem sulfonsauren Natriumsalz durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gewonnen. Es ist fest. Beim Verdunsten seiner weingeistigen, bis fast zur Trübung mit Wasser versetzten Lösung krystallisirt es in langen Prismen. Von heissem Wasser wird es in nicht unerheblicher Menge gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen, haarfeinen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt des zunächst schon bei $80-85^{\circ}$ sich verflüssigenden Phenols wurde nach wiederholter Krystallisation aus Weingeist bei 95° constant. Siedepunkt $230-231^{\circ}$ ¹⁾.

Isomeres des letzteren vermuthete, lieferte bei der Behandlung mit schwach rauchender Schwefelsäure auffallenderweise nur dieselbe Monobrompseudocumolsulfonsäure, wie das feste Brompseudocumol. Durch Erhitzen ihrer Salze oder ihres bei 186° schmelzenden Amids mit Salzsäure auf 170° wurde ausschliesslich das feste, bei 73° schmelzende Brompseudocumol erhalten.

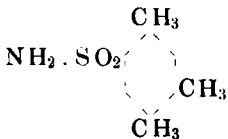
¹⁾ Siehe die vorige Mittheilung, Anm. 2.

Das Dibrompseudocumol krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, langen, gelblich weissen Nadeln, die bei 152° schmelzen.

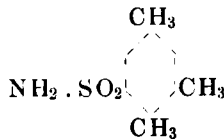
Die letztgenannten beiden Verbindungen wurden für die Bestimmung ihrer Constitution mit denjenigen verglichen, welche im hiesigen Laboratorium von Edler¹⁾ dargestellt waren. Sie waren mit denselben identisch. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmolz auch Edler's Pseudocumol (1, 3, 4, 5) nicht bei 93°, sondern scharf bei 95°, und das Dibromderivat nicht bei 148—149°, sondern bei 152°.

Bei anhaltendem gelindem Schmelzen mit Aetzkali liefert das obige Pseudocumol eine aus verdünntem Weingeist in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 187° schmelzende Oxyxylylsäure, deren Lösung sich mit Eisenchlorid intensiv violettblau färbt, und welcher danach die Formel $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CO_2H} \cdot \overset{5}{OH}$ beigelegt werden muss.

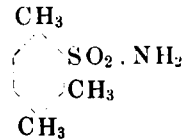
Da die Constitution der aus Pseudocumol und Schwefelsäure entstehenden Sulfonsäure der Formel $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{6}{SO_3H}$, die der oben beschriebenen Pseudocumolsulfonsäure, deren Amid bei 172° schmilzt, der Formel $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{SO_3H}$ entspricht, so muss das zweite aus Duroil erhaltene, bei 110°—116° schmelzende Pseudocumolsulfamid sich von der Säure $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{SO_3H}$ ableiten:



In Alkohol schwer lösliche, derbe Krystalle.
Schmelzp. 176°.



In Alkohol leicht lösliche, feine Prismen.
Schmelzp. 172°.



In Alkohol äusserst leicht lösliche, kleine Nadeln.
Schmelzp. 113°.

Aus der Sulfonsäure des Dibrompseudocumols muss, je nachdem letzterem die Formel $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$ oder $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$ zukommt, entweder dieselbe bromfreie Pseudocumolsulfonsäure erhalten werden, wie aus dem Monobrompseudocumol, oder aber diejenige, deren Amid schon bei etwa 113° schmilzt.

Der Versuch hat das Letztere ergeben.

Dibrompseudocumol, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$. Reines, krystallisirtes Monobrompseudocumol wurde in der Kälte bei Gaslicht

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 630.

mit der berechneten Menge Brom zusammengerieben, die anfangs verflüssigte, nach einigen Stunden wieder fest gewordene Masse zerrieben, mit Wasser gewaschen, mit Natronlauge durchgeknetet, wieder gewaschen und auf porösen Thonplatten getrocknet. Sie war ein Gemenge von Mono-, Di- und Tribrompseudocumol. Schramm¹⁾, welcher vor Kurzem das Dibromderivat darstellte, trennte es von den beiden anderen Producten durch blosse fractionirte Krystallisation aus Alkohol und fand den Schmelzpunkt bei 61.3°. Mir ist es nicht gelungen, selbst durch sehr oft wiederholte Krystallisationen das Dibrompseudocumol auch nur soweit vom Monobromderivat zu reinigen, dass der Schmelzpunkt innerhalb zweier Grade constant geblieben wäre, geschweige denn, dass sich derselbe auf zehntel Grade hätte angeben lassen.

Das Gemenge der drei Bromderivate wurde deshalb wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen. Den zwischen 292 und 300° übergehenden Hauptantheil, der noch erhebliche Mengen von Tribrompseudocumol enthielt, löste ich in warmem Petroleumäther. Durch abwechselndes Eindunsten und starkes Abkühlen dieser Lösung liess sich das Tribromderivat mit den ersten Krystallisationen vollständig entfernen. Das zuletzt ausgeschiedene Dibrompseudocumol wurde nochmals destillirt und aus Alkohol krystallisirt. Es schmolz nun constant zwischen 63 und 64° (aus seiner Sulfonsäure abgeschieden bei 63.5 — 63.7°. S. unten) und siedete ganz ohne Zersetzung bei 293 — 294°. Im Uebrigen zeigte es die von Schramm angegebenen Eigenschaften.

Dibrompseudocumolsulfonsäure, $C_6 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br}$.
 $\overset{6}{Br} \cdot \overset{3}{SO_3}H$. Das Dibrompseudocumol wird selbst von rauchender Schwefelsäure erst in so hoher Temperatur angegriffen, dass sehr starke Bräunung und reichliche Entwicklung von schwefliger Säure eintritt. Ich wandte deshalb Schwefelsäurechlorhydrin an, von welchem allmählich ein erheblicher Ueberschuss zu dem eben bis auf seinen Schmelzpunkt erwärmten Dibrompseudocumol hinzugefügt wurde. Die Einwirkung findet ohne erhebliche Bräunung und ohne erhebliche Salzsäureentwicklung statt. Sie verläuft indess keineswegs in einfachster Weise, d. h. es entsteht nicht ausschliesslich das Chlorid der Dibrompseudocumolsulfonsäure, sondern gleichzeitig dasjenige einer Monobrompseudocumolsulfonsäure und, ebenfalls in grosser Menge, Tribrompseudocumol.

Nach ein- bis zweistündiger, unter häufigem Umschütteln erfolgter Einwirkung wurde die Flüssigkeit in dünner Schicht der feuchten Luft

¹⁾ Diese Berichte XIX, 217.

ausgesetzt, bis das überschüssige Schwefelsäurechlorhydrin im Wesentlichen zersetzt war. Durch Zusatz von Eisstücken und Wasser wurde dann das Gemenge von Tribrompseudocumol und den beiden Sulfochloriden als unlösliche, weiche Masse ausgeschieden, diese mit Wasser gewaschen, dann mit überschüssiger, weingeistiger Natronlauge durchgeknetet und mit viel Wasser gekocht.

Das Ungelöste bestand wesentlich aus Tribrompseudocumol¹⁾. Aus der etwas eingekochten Lösung schied sich zunächst in kleinen Schuppen das Natriumsalz der Dibrompseudocumolsulfonsäure, dann aus den weiter concentrirten Mutterlaugen dasjenige einer Monobrompseudocumolsulfonsäure aus. Die beiden Salze lassen sich bei ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit leicht vollständig von einander trennen.

Dibrompseudocumolsulfonsaures Natrium. $C_6 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{6}{Br} \cdot SO_3 Na$. ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Beim Eindampfen seiner Lösung scheidet es sich in sehr kleinen, silberglänzenden, wasserfreien Schuppen ab. Aus der sehr verdünnten, langsam erkaltenden Lösung erhält man es in kleinen, sternförmig vereinigten, flachen Prismen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

(Das aus dem Natriumsalz durch Erhitzen mit Salzsäure abgesprengte Dibrompseudocumol schmolz nach zweimaliger Krystallisation aus Weingeist ganz constant bei 63.5 bis 63.7°.)

Das Baryumsalz ist ein in kaltem Wasser fast unlöslicher, auch in siedendem sehr schwer löslicher, krystallinischer, wasserfreier Niederschlag.

Das Amid der Dibrompseudocumolsulfonsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in zarten, rhombischen Blättchen, die erst über 250° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Dem mit viel wässrigem Ammoniak übergossenen Natriumsalz wird durch allmählich eingetragenen Zinkstaub binnen einigen Tagen das Brom leicht entzogen.

Das so entstehende pseudocumolsulfonsaure Natrium, $C_6 H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{SO_3} Na$. ist sehr leicht löslich. Seine heisse, concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus sehr kleinen Blättchen oder flachen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Es ist wasserfrei.

¹⁾ Durch wiederholtes Krystallisiren aus toluolhaltigem Alkohol und Destilliren im Vacuum konnte das Tribrompseudocumol völlig rein erhalten werden. Es schmilzt constant erst bei 233° (Thermometer ganz einlaufend), löst sich schwer in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig, leicht in heissem Toluol oder Xylol.

Das daraus gewonnene Amid, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{(SO_2 \cdot NH_2)}$, erwies sich als identisch mit dem zweiten aus Durol erhaltenen Pseudocumolsulfamid. Es ist selbst in stark verdünntem Weingeist sehr leicht löslich, wird auch von heissem, namentlich ammoniakhaltigem Wasser reichlich aufgenommen. Die concentrirte, weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus kleinen, flachen Nadeln oder Blättchen bestehenden, weichen Krystallmasse. Schmelzpunkt 113^0 . (Nicht völlig scharf.)

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170^0 lieferte das Amid reines Pseudocumol.

Das Pseudocumenol, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{OH}$, aus dem Natriumsalz durch Kalischmelzung gewonnen, ist fest. Aus seiner Lösung in Aether oder Petroleumäther krystallisirt es beim Verdunsten in langen Nadeln. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung. Schmelzpunkt 62^0 . Siedepunkt $232 - 234^0$.

Das monobrompseudocumolsulfonsäure Natrium, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{2}{SO_3Na} + \frac{1}{2} H_2O$, welches aus dem Dibrompseudocumol neben dem Salz der dibromirten Sulfonsäure entsteht, krystallisirt aus den Mutterlaugen des letzteren in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig leicht löslich sind. In dem bei $10 - 15^0$ lufttrocken gewordenen Salz wurden 2.93 und 3.02 pCt. Wasser gefunden. (Berechnet für $\frac{1}{2} H_2O$: 2.90 pCt.)

Das Amid, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{2}{(SO_2 \cdot NH_2)}$, ist in Alkohol mässig leicht löslich. Aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt es in langen, feinen Nadeln. Schmelzpunkt 158^0 .

Bei der Entbromung des Natriumsalzes mit Zinkstaub und Ammoniak entstand das Salz der Pseudocumolsulfonsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{SO_3H}$. (Schmelzpunkt des Amids 113^0).

Durch Salzsäure wurde bei 170^0 nicht das gewöhnliche, feste, sondern ein flüssiges Monobrompseudocumol abgespalten.

Dieses Monobrompseudocumol, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br}$, siedet, wie das feste, bei $236 - 238^0$. Es wird bei -10 bis -15^0 nicht fest. Beim Lösen in warmer, schwach rauchender Schwefelsäure liefert es wieder die Sulfonsäure, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{2}{SO_3H}$, und wird aus dieser durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170^0 mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder abgeschieden.