

322. Werner Kelbe und Karl Pathe: Ueber die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Pseudocumolsulfosäure, und über das Tetramethylbenzol, $C_6H_2(CH_3)_4$ (1 : 2 : 3 : 4).

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Pseudocumolsulfosäure wurde zum Theil nach den Angaben Jacobsen's dargestellt, zum Theil von Langfeld und Reuter in Bramow bei Rostock bezogen.

Die durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure vollkommen von Schwefelsäure befreite Säure schmilzt ohne Zersetzung¹⁾ bei 111—112° C. und lässt sich noch 8—10° über den Schmelzpunkt erhitzen, ohne in Schwefelsäure und Pseudocumol zu zerfallen. Zu ihrer näheren Charakterisirung wurden einige Salze und ihr Amid dargestellt.

Baryumsalz, $(C_6H_2(CH_3)_3SO_3)_2Ba + H_2O$. In Wasser schwer lösliche, glänzend weisse Blättchen.

0.8343 g lieferten 0.3514 g $BaSO_4$.

0.909 g verloren bei 140—150° C. 0.03 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.773	24.765 pCt.
H_2O	3.255	3.300 >

Natriumsalz. Aus verdünnterer Lösung entstehen durchsichtige Blättchen mit $5H_2O$, die an der Luft leicht verwittern, und in das auch aus concentrirter Lösung krystallisirende, aus mattweissen Blättchen bestehende Salz mit $1H_2O$ übergehen.

$C_6H_2(CH_3)_3SO_3Na + 5H_2O$. 1.072 g lieferten 0.2375 g Na_2SO_4 . 1.335 g verloren bei 130—140° 0.388 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
Na	7.371	7.176 pCt.
H_2O	28.846	29.063 >

$C_6H_2(CH_3)_3SO_3Na + H_2O$. 0.9675 g lieferten 0.289 g Na_2SO_4 . 1.1015 g verloren bei 130—140° 0.084 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
Na	9.583	9.676 pCt.
H_2O	7.500	7.626 >

¹⁾ Vergl. Jacobsen, »über die Sulfosäuren der isomeren Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} .« Ann. Chem. Pharm. 146, 92.

Kaliumsalz, $C_6H_5(CH_2)_3SO_3K + H_2O$. In Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen. 0.9275 g gaben 0.3105 g K_2SO_4 . 1.3115 g verloren bei 130—140° 0.0955 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
K	15.235	15.007 pCt.
H_2O	7.031	7.281 >

Silbersalz, $C_6H_5(CH_2)_3SO_3Ag + H_2O$. In Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

I. 0.654 g gaben 0.2855 g $AgCl$.

II. 0.927 g gaben 0.404 g $AgCl$.

1.5385 g verloren bei 130—140° 0.088 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	33.231	32.856	32.800 pCt.
H_2O	5.538	5.719	>

Pseudocumolsulfamid¹⁾, $C_6H_5(CH_2)_3SO_2NH_2$. In Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Aus Wasser krystallisiert es in Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen dicken Prismen. Schmelzpunkt 175—176° C.

Die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Pseudocumolsulfosäure

wurde in verschiedener Weise versucht:

I. 50 g Pseudocumolsulfosäure wurden in 1.5 Liter Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Brom (in concentrirter Salzsäure gelöst) versetzt und bei 0—8° stehen gelassen. Es entstand bald eine milchige Trübung, und später ein dicker Niederschlag. Das Brom war nach etwa 8 Tagen verschwunden.

II. 50 g Sulfosäure wurden in nur 500 g Wasser gelöst. Das Brom (in concentrirter Salzsäure gelöst) wurde bei Zimmertemperatur tropfenweise unter kräftigem Schütteln zugegeben, und war nach 12 Stunden absorbirt.

III. 50 g Sulfosäure wurden wieder in 500 g Wasser gelöst, die Lösung aber auf dem Wasserbade erwärmt. Das Brom wurde sofort absorbirt.

Durch Ausschütteln der bromirten Lösungen mit Aether wurden in jedem Fall 32 g Brompseudocumol erhalten.

Demnach sind bei jedem Versuch 76 pCt. der angewandten Sulfosäure durch Brom und Wasser in Brompseudocumol und Schwefelsäure gespalten.

¹⁾ Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 185.

Das so erhaltene Brompseudocumol schmilzt, nachdem es durch Umkrystallisiren gereinigt ist, bei 73° C. und siedet bei 226 bis 228° C. Es bildet glänzend weisse Blättchen. Es ist identisch mit dem, welches Beilstein und Kögler¹⁾ beschrieben und dem die Constitution $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br}$ zukommt.

Die Pseudocumolsulfosäure, aus der es entstanden ist, hat die Constitution $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot SO_3H$, in ihr steht also die Sulfogruppe an derselben Stelle, wie in dem Brompseudocumol das Brom. Die Entstehung des bei 73° schmelzenden Brompseudocumols beweist demnach, dass das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängte, an die Stelle derselben getreten ist.

Dinitrobrompseudocumol, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{6}{NO_2}$, entsteht, wenn das bei 73° schmelzende Brompseudocumol in einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst wird. Schon beim Erkalten krystallisirt ein Theil aus dem Säuregemisch aus. Durch Fällen mit Wasser, Waschen mit Sodalösung, Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in Gestalt schwach gelber, mikroskopischer Täfelchen, die in kaltem Alkohol beinahe unlöslich, in heissem schwer, in Benzol leicht löslich sind, rein erhalten. Schmelzpunkt 213—214° C.

0.4915 g lieferten 42 ccm Stickstoff bei 5° C. und 736.2 mm Barometerdruck. 0.5775 g lieferten 0.3805 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	9.688	10.121 pCt.
Br	27.682	28.037 »

Mononitrobrompseudocumol, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br} \cdot NO_2$, entsteht, wenn das bei 73° schmelzende Brompseudocumol unter geringer Kühlung in rauchender Salpetersäure gelöst wird. Neben wenig des Dinitrobrompseudocumols entsteht vorwiegend die Mononitroverbindung. Nadeln. In Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt 191—192°.

0.670 g lieferten bei 11° C. und 737 mm Bar. 36.1 ccm Stickstoff.

Brompseudocumolsulfosäure,



Indem das Brom im Verein mit Wasser derartig auf den grössten Theil der Pseudocumolsulfosäure einwirkt, dass derselbe in Schwefelsäure und Brompseudocumol umgewandelt wird, wirkt es auf den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 323.

kleineren Theil so ein, dass Benzolwasserstoff durch Brom ersetzt wird. Dadurch entsteht eine Brompseudocumolsulfosäure, in der das Brom nothwendig eine andere Stelle einnehmen muss, als in dem bei 73° schmelzenden Brompseudocumol. Das aus dieser Sulfosäure durch Ersetzung der Sulfo-Gruppe durch Wasserstoff entstehende Brompseudocumol muss von dem bei 73° schmelzenden verschieden sein.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass durch die Gegenwart der Sulfo-Gruppe die Substitution von Wasserstoff durch Brom in der Regel derartig beeinflusst wird, dass das Brom in der Metastellung zur Sulfo-Gruppe in den Benzolkern eintritt. In der Pseudocumolsulfosäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{SO_3H}$, ist aber nur noch eine solche Stelle frei, nämlich (3). Es liess sich erwarten, dass eben dort die Ersetzung des Wasserstoffes durch Brom stattfinden würde, dass demnach eine Brompseudocumolsulfosäure von oben angedeuteter Constitution entstehen würde. Diese Erwartung hat sich insofern bestätigt, als das aus dieser Brompseudocumolsulfosäure abgespaltene Brompseudocumol sich in das Tetramethylbenzol: $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3}$, überführen liess.

Um die Brompseudocumolsulfosäure zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung, welche sich über dem durch die Einwirkung des Broms auf die Lösung der Pseudocumolsulfosäure entstandenen Brompseudocumol befand, abfiltrirt und eingedampft. Beim Erkalten schied sich die Säure in langen, breiten Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit mässig concentrirter Salzsäure gewaschen und aus derselben Salzsäure (2 Vol. concentrirter HCl + 1 Vol. H₂O) umkrytallisirt. Durch Stehenlassen über Kalihydrat wurden sie von Wasser und Salzsäure befreit.

Farblose, breite Nadeln. Schmelzpunkt 116° C.

I. 0.6615 g lieferten 0.406 g AgBr.

II. 0.9665 g lieferten 0.589 g AgBr.

3.3015 g verloren zuerst bei 100° 0.2755 g H₂O, und dann bei 110—115° getrocknet 0.3125 g H₂O, zuletzt hatte eine geringe Zersetzung stattgefunden.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Br	26.143	26.117	25.932 pCt.
H ₂ O	8.823	8.345	9.465 „

Natriumsalz, $C_6H(CH_3)_3Br \cdot SO_3Na + H_2O$. Weisse, glänzende Nadeln. In Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich.

I. 1.7445 g gaben 0.385 g Na₂SO₄.

II. 0.780 g gaben 0.172 g Na₂SO₄.

1.3045 g verloren bei 120—135° 0.077 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Na	7.21	7.149	7.141 pCt.
H ₂ O	5.642	5.902	›

Kaliumsalz, $C_6H_2(CH_3)_3BrSO_3K + H_2O$. Blättchen oder breite Nadeln.

1.522 g gaben 0.3965 g K_2SO_4 . 1.4835 g verloren bei 120 bis 130° 0.084 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
K	11.642	11.677	pCt.
H ₂ O	5.373	5.662	›

Baryumsalz, $(C_6H_2(CH_3)_3BrSO_3)_2Ba + H_2O$. Entsteht durch Ausfällen der Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum. Weisses, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Pulver. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und verdünntem Alkohol sehr schwer löslich.

I. 0.7475 g lieferten 0.245 g $BaSO_4$.

II. 0.8145 g lieferten 0.267 g $BaSO_4$.

1.2325 g verloren bei 200—210°, ohne dass das Salz sich bräunte, 0.034 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	19.268	19.271	19.274 pCt.
H ₂ O	2.531	2.758	›

Bleisalz, $(C_6H_2(CH_3)_3BrSO_3)_2Pb + 3H_2O$. Aus der Lösung der freien Säure mittelst Bleiacetat als unlöslicher Niederschlag erhalten. Unter dem Mikroskop aus kleinen Nadeln bestehend.

I. 0.703 g gaben 0.2625 g $PbSO_4$.

II. 0.9805 g gaben 0.367 g $PbSO_4$.

I. 0.9805 g verloren bei 130—140° 0.059 g H_2O .

II. 1.028 g verloren bei 130—140° 0.062 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pb	25.336	25.509	25.571 pCt.
H ₂ O	6.609	6.017	6.031 ›

Silbersalz, $C_6H_2(CH_3)_3BrSO_3Ag + H_2O$. Grosse, weisse, perlmutterglänzende Blättchen. In Wasser und verdünntem Alkohol gleich schwer löslich.

I. 0.7675 g gaben 0.270 g $AgCl$.

II. 0.807 g gaben 0.2835 g $AgCl$.

1.185 g verloren bei 120—130° 0.0585 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	26.732	26.476	26.439 pCt.
H ₂ O	4.455	4.937	„

Brompseudocumolsulfamid, $C_6H_5(\overset{1}{C}H_3)_2 \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{5}{SO}_2NH_2$. Aus starkem Alkohol lange, feine, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln, aus verdünntem Alkohol kleine Wäzchen. Schmelzpunkt 187—188° C.

Die aus 0.432 g entwickelte Menge Ammoniak bedurfte 1.62 ccm Normalschwefelsäure zu ihrer Neutralisation.

	Berechnet	Gefunden	
N	5.036	5.250 pCt.	

Brompseudocumol, $C_6H_5 \cdot (\overset{1}{C}H_3)_2 \cdot \overset{3}{Br}$, wurde erhalten durch Zersetzung der Brompseudocumolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot (\overset{1}{C}H_3)_2 \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{5}{SO}_3H$, mit überhitztem Wasserdampf bei 200 bis 215° C.

Farbloses, beinahe geruchloses Oel. Siedepunkt 226—229° C.

I. 0.7355 g lieferten 0.6915 g AgBr.

II. 0.4065 g lieferten 0.3825 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Br	40.201	40.008	40.048 pCt.

Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure lieferte dieses Brompseudocumol wieder dieselbe Sulfosäure, aus der es abgespalten war.

Dinitrobrompseudocumol, $C_6H_5 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{NO}_2 \cdot \overset{6}{NO}_2$. Brompseudocumol wurde unter Abkühlung in einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst. Es schieden sich gelbgefärbte Krystalle aus. Diese wurden abfiltrirt, mit Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, in heissem Alkohol schwer, in kaltem fast unlöslich. Schmelzpunkt 180—181° C.

0.4425 g gaben 36.75 ccm Stickstoff bei 16.4° und 752.5 mm Bar.

0.6815 g gaben 0.4515 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
N	9.688	9.568 pCt.	
Br	27.682	28.191 „	

Tetramethylbenzol, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3$.

In einem Gemisch von Brompseudocumol und Jodmethyl blieb Natrium bei gewöhnlicher Temperatur blank. Auch bei längerem Kochen des mit Aether verdünnten Gemisches mit Natrium wurde das letztere

nur langsam angegriffen. Die Darstellung des Tetramethylbenzols wurde deshalb bei höherer Temperatur ausgeführt. 100 g Brompseudocumol, 120 g Jodmethyl, 500 g Benzol und 50 g Natrium wurden 12 Stunden lang im Autoclaven auf 150° erhitzt. Der Druck nahm ganz allmählich zu und stieg zuletzt auf 8—9 Atmosphären. Nach dem Erkalten wurden die Kohlenwasserstoffe von den Salzen abgossen und die letzteren mit Benzol nachgewaschen.

Durch fractionirte Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, die zwischen 170 und 210° siedete. Um daraus das Tetramethylbenzol rein zu gewinnen, wurde sie in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit dem dritten Theil ihres Volums an Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirte eine Sulfosäure aus. Dieselbe wurde abgesaugt, in viel Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen, eignet sich das Baryumsalz aber nicht gut zur Isolirung der Tetramethylbenzolsulfosäure, es wurde deshalb durch Kochen mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz verwandelt.

Tetramethylbenzolsulfosaures Natrium, $C_6H(CH_3)_4SO_3Na + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, haarfeine Nadeln.

I. 1.290 g gaben 0.372 g Na_2SO_4 .

II. 1.0015 g gaben 0.2825 g Na_2SO_4 .

1.8145 g verloren bei 140—150° 0.1345 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Na	9.055	9.333	9.137 pCt.
H ₂ O	7.087	7.412	>

Tetramethylbenzolsulfamid, $C_6H(CH_3)_4SO_2NH_2$. Dicke, harte Prismen, die zu Warzen zusammentreten. In kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer, in Alkohol leicht und in Benzol sehr leicht löslich. Besonders schön krystallisirt es aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 177°.

1.0635 g lieferten 66 ccm Stickstoff bei 14.5° und 738 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
N	6.573	7.063 pCt.

Das reine Tetramethylbenzol wurde aus dem reinen Natriumsalz mittelst überhitzten Wasserdampfes abgespalten. 62 g dieses Salzes lieferten 30 g Tetramethylbenzol. Es ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die zwischen 170 und 190° siedete.

Für diesen nichts weniger als constanten Siedepunkt haben wir einstweilen noch keine Erklärung.

0.2405 g lieferten 0.7875 g CO_2 und 0.2255 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	89.552	89.303 pCt.
H	10.448	10.418 »

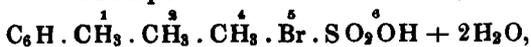
Versuche, das Dibromtetramethylbenzol darzustellen, haben noch zu keinem endgültigen Resultat geführt. Wir erhielten ein Product, das schon bei 190° zu schmelzen begann. Je öfter dasselbe umkrystallisirt wurde, desto höher stieg auch der Schmelzpunkt, mit ihm zugleich merkwürdigerweise aber auch der Bromgehalt. Der Schmelzpunkt war schliesslich fast der des Tribrompseudocumols. Das sieht fast so aus, als hätten wir ein Gemisch von Tetramethylbenzol und Pseudocumol in den Händen gehabt. Darauf scheint auch der Siedepunkt des erhaltenen Kohlenwasserstoffes hinzudeuten. Aber das Tetramethylbenzol war ja aus einem reinen Salz dargestellt.

Jacobsen giebt in seiner Mittheilung (diese Berichte XIX, 1209) an, dass er durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das reine Durol zwei Pseudocumolsulfosäuren erhalten habe.

Wenn das der Fall ist, so lässt sich auch denken, dass bei der Abspaltung des Tetramethylbenzols aus seiner Sulfosäure durch überhitzten Wasserdampf ebenfalls ein Theil desselben in Pseudocumol übergegangen ist. Weitere Untersuchungen müssen diese Frage noch beantworten.

Einstweilen scheint es uns aber sicher zu sein, dass das von uns dargestellte Tetramethylbenzol nicht das von P. Jannasch¹⁾ erhaltene Isodurol ist. Herr Dr. P. Jannasch hatte die Güte, uns einige von seinen Präparaten zu überlassen, und aus diesen stellten wir das Sulfamid dar. Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in langen, feinen Nadeln ankrystallisirt. Dieses Amid schmolz bei 142—143°. Jacobsen²⁾ giebt für das von ihm dargestellte Isodarolsulfamid den Schmelzpunkt 118° an. Der Schmelzpunkt des aus unserem Trimethylbenzol dargestellten Sulfamides liegt bei 177°. Diese Beobachtung wäre aber auch wieder unrichtig nach den Beobachtungen Jacobsen's³⁾, wenn wir annehmen, dass unser Tetramethylbenzol mit dem Prehnitol Jacobsen's identisch ist. Weitere Untersuchungen müssen auch hier Klarheit schaffen.

Brompseudocumolsulfosäure,



entsteht beim Auflösen des bei 75° schmelzenden Brompseudocumols in schwach rauchender Schwefelsäure. Sie wurde rein erhalten durch

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1218.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1223.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1209 und 1218.

Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure. Sie krystallisiert aus Salzsäure (2 Vol. conc. HCl + 1 Vol. H₂O) in harten, luftbeständigen Nadeln. Sie wird bei 105° weich, schmilzt aber erst vollständig bei 121°.

1.9485 g verloren bei sechstägigem Trocknen im Dampfbade 0.225 g H₂O.

I. 0.710 g lieferten 0.4265 g AgBr und 0.544 g BaSO₄.

II. 0.5965 g lieferten 0.3575 g AgBr und 0.452 g BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
S	10.159	10.521	10.407 pCt.
Br	25.397	25.563	25.504 ›
H ₂ O	11.428	11.547	›

Brompseudocumolsulfamid, C₆H(CH₃)₃Br . SO₂NH₂. Aus Alkohol glänzende, lange, feine, sich zu grossen Büscheln vereinigende Nadeln. Schmelzpunkt 183—184°.

Das aus 0.34 g entwickelte Ammoniak neutralisirte 12 ccm ¹/₁₀ Normalschwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden
N	5.036	5.941 pCt.

Kaliumsalz, C₆H(CH₃)₃ . Br . SO₃K + H₂O. Farblose glänzende Blättchen, in Wasser ziemlich schwer löslich.

0.9745 g lieferten 0.2455 g K₂SO₄.

2.448 g verloren bei 120—135° 0.138 g H₂O.

Das aus 1.298 g durch Natriumamalgam abgespaltene Brom wurde durch 38.4 ccm ¹/₁₀ Normalsilberlösung gefällt.

	Berechnet	Gefunden
K	11.642	11.293 pCt.
H ₂ O	5.373	5.637 ›
Br	23.881	23.668 ›

Natriumsalz, C₆H(CH₃)₃ . Br . SO₃Na + H₂O. Mikroskopische Täfelchen. In kaltem Wasser schwer löslich.

I. 1.046 g lieferten 0.2295 g Na₂SO₄.

II. 0.8625 g lieferten 0.191 g Na₂SO₄.

1.824 g verloren bei 120—130° 0.108 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Na	7.210	7.107	7.174 pCt.
H ₂ O	5.642	5.948	›

Baryumsalz, (C₆H(CH₃)₃ . Br . SO₃)₂ Ba + ¹/₂ H₂O. Aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Ausfällen mit Chlorbaryum gewonnen. In Wasser fast unlösliches, weisses Pulver.

0.670 g lieferten 0.220 g BaSO₄.

1.5405 g verloren bei 120—130° 0.022 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Ba	19.515	19.306 pCt.
H ₂ O	1.282	1.428 »

Kupfersalz, (C₆H(CH₃)₃ · Br · SO₃)₂Cu + 4H₂O. Grosse, schwach blau gefärbte Blätter, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

1.047 g lieferten 0.120 g CuO.

1.2855 g verloren bei 120—130° 0.131 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Cu	9.117	9.139 pCt.
H ₂ O	10.419	10.194 »

Wenn die Sulfogruppe neben Brom in den Benzolkern eintritt, so nimmt sie erfahrungsgemäss in der Regel die Para- oder wenn diese besetzt ist die Orthostellung ein. Daraus hatten wir einstweilen auf die Constitution der eben beschriebenen Brompseudocumolsulfosäure geschlossen. Diese Annahme ist durch die Arbeit Jacobsen's¹⁾ bestätigt. Wenn aus dieser Brompseudocumolsulfosäure das Brom entfernt und durch Wasserstoff ersetzt wird, so muss die Pseudocumolsulfosäure, C₆H₂ · ¹CH₃ · ²CH₃ · ⁴CH₃ · SO₂OH, entstehen.

Das Natriumsalz der Brompseudocumolsulfosäure wurde in verdünnter, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht. Nach einigen Tagen wurde die über dem Quecksilber stehende Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Das nach Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende Natriumsalz wurde wieder in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Chlorbaryum in das Baryumsalz verwandelt, welches dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Durch diese Umwandlung in das Baryumsalz wurden geringe Mengen noch unverändert gebliebener Brompseudocumolsulfosäure vollständig entfernt, weil deren Baryumsalz in Wasser sehr schwer löslich ist.

Pseudocumolsulfosaures Baryum, (C₆H₂(CH₃)₃ · SO₃)₂Ba + H₂O. In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen.

I. 0.859 g lieferten 0.358 g BaSO₄.

II. 0.820 g lieferten 0.350 g BaSO₄.

1.2675 g verloren bei 150—160° 0.0425 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	24.774	24.504	25.081 pCt.
H ₂ O	3.255	3.353	»

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1218.

Pseudocumolsulfosaures Natrium, $C_6H_2(\overset{1\ 2\ 4}{CH_3})_3 \cdot \overset{6}{SO_3}Na$
 + H_2O . In heissem Wasser leicht lösliche Nadeln.

I. 0.970 g gaben 0.2875 g Na_2SO_4 .

II. 0.654 g gaben 0.196 g Na_2SO_3 .

0.8745 g verloren bei $140-150^\circ$ 0.071 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Na	9.583	9.598	9.708 pCt.
H_2O	7.500	8.176	›

Pseudocumolsulfonsaures Kalium, $C_6H_2(\overset{1\ 2\ 4}{CH_3})_3 \cdot \overset{6}{SO_3}K$
 + H_2O . Dem Natriumsalz ähnlich.

0.8075 g lieferten 0.271 g K_2SO_4 .

0.7415 g verloren bei $140-15^\circ$ 0.0565 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
K	15.235	15.044	pCt.
H_2O	7.031	7.619	›

Pseudocumolsulfosaures Silber, $C_6H_2(\overset{1\ 2\ 4}{CH_3})_3 \overset{6}{SO_2}Ag$ + H_2O .
 In Wasser schwer lösliche, weisse Blättchen.

0.5925 g lieferten 0.266 g $AgCl$.

0.549 g verloren bei $130-140^\circ$ 0.029 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	33.231	33.788	pCt.
H_2O	5.538	5.282	›

Pseudocumolsulfamid, $C_6H_2(\overset{1\ 2\ 4}{CH_3})_3 \overset{6}{SO_2}NH_2$, wurde erhalten
 durch Entbromen des Brompseudocumolsulfamids, $C_6H(\overset{1\ 2\ 4}{CH_3})_3 \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{6}{SO_2}NH_2$,
 mit Natriumamalgam. In verdünntem Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliche Warzen oder zu Büscheln vereinigten Nadeln.
 Besonders schön krystallisiert es aus einem Gemisch von gleichen Theilen Benzol und Alkohol, und zwar in dicken Prismen. Schmelzpunkt $178-179^\circ$.

I. 0.496 g gaben 32 ccm Stickstoff bei 11° und 737 mm Bar.

II. 0.430 g gaben 28.4 ccm Stickstoff bei 14.5° und 738 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	7.035	7.445	7.507 pCt.

Aus der Pseudocumolsulfosäure, $C_6H_2(\overset{1\ 2\ 4}{CH_3})_3 \cdot \overset{6}{SO_3}H$, lässt sich
 vielleicht durch Einwirkung von Brom und Wasser das kürzlich von

Jacobsen ¹⁾ beschriebene dritte Brompseudocumol, $C_8H_2(CH_3)_6$. Br, erhalten.

Anmerkung. Vorstehender Bericht ist ein Auszug aus der Dissertation des Hrn. K. Pathe, welche der philosophischen Facultät der Universität Freiburg schon während der Osterferien vorlag. Während sich die Arbeit im Druck befand, erschienen die Abhandlungen Jacobsen's ²⁾, in denen derselbe zum Theil dieselben Gegenstände beschreibt, wie wir. Wir haben trotzdem keinen Anstand genommen unsere Arbeit zu veröffentlichen, weil wir zum Theil auf anderem Wege zu den beschriebenen Verbindungen gelangten, als Jacobsen, und weil unsere Angaben nicht überall mit denen Jacobsen's übereinstimmen.

Karlsruhe, im Juni 1886.

323. W. Alexejew: Eine neue Einrichtung zur Bestimmung des Wärmewerthes der Steinkohlen im Calorimeter.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Nachdem durch die bekannten Arbeiten von Scheurer-Kestner die Unzulänglichkeit der analytischen Daten zur Berechnung der Verbrennungswärmen der Steinkohlen festgestellt wurde, erfordert nun die Frage einer practischen Methode zur directen Bestimmung derselben eine rasche Lösung. Ausser den Versuchen, die auf der Münchener Station im Grossen angestellt wurden und keine streng wissenschaftliche Bedeutung haben konnten, da dieselben keinen Begriff über die vollständige Verbrennungswärme der Steinkohlen geben, haben viele Personen calorimetrische Versuche angestellt, z. B. die bekannten Arbeiten von H.Hrn. Fischer, Schwachhöfer u. s. w. Die Verbrennungsapparate, welche diese Gelehrten benutzt haben, sind aber sehr complicirt, die Benutzung derselben ziemlich schwierig und die Berechnung der Resultate erfordert viele Correctionen, die recht bedeutend sind.

Es scheint mir daher nicht überflüssig, wenn ich hier eine Beschreibung meines Apparates mittheile, den ich seit einiger Zeit im Laboratorium des Berg-Instituts zu St. Petersburg construiert habe

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1223.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1209 und 1218.