

Das Oxydationsproduct sublimirte leicht und schmolz bei 121° C. — es war also Benzoësäure.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass Versuche, die angestellt wurden, um auch die dritte, die *o*-Isobutylbenzoësäure, darzustellen, bisher ohne Erfolg geblieben sind, weil es uns nicht gelang, das *o*-Isobutyltoluol zu erhalten.

Karlsruhe, im Juni 1886.

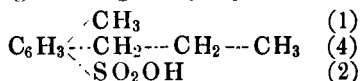
**361. Werner Kelbe und M. Koschnitzky: Ueber die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *p*-Cymolsulfosäure.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

[Vorläufige Mittheilung.]

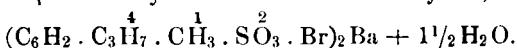
(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die wässrige Lösung der *p*-Cymolsulfosäure:



wirkt Brom in ähnlicher Weise ein, wie auf die der *m*-Isocymolsulfosäure; es entstehen Schwefelsäure, Bromcymol und Bromcymolsulfosäure. Die in dieser Richtung angestellten Versuche hatten zunächst den Zweck, auch an dieser Sulfosäure zu untersuchen, ob das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängt, die Stelle derselben einnimmt. Zugleich führten dieselben zur Darstellung einer isomeren *p*-Cymolsulfosäure, eines isomeren *p*-Bromcymols und von zwei isomeren Bromcymolsulfosäuren. Wir liessen das Brom bei 40—50° C. auf die wässrige Lösung der freien Säure einwirken. Es schied sich ein schweres Oel ab, das durch einen Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt wurde. Die in dieser Lösung vorhandene Bromcymolsulfosäure wollen wir einstweilen als  $\beta$ -Bromcymolsulfosäure bezeichnen. Auf die Darstellung der Säure selbst haben wir vorläufig verzichtet und uns auf die Darstellung einiger Salze und des Sulfamids derselben beschränkt.

$\beta$ -Bromcymolsulfosaures Baryum,

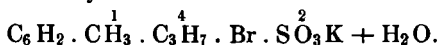


Es wurde erhalten durch Neutralisiren der vorhin erwähnten wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat. Aus verdünnter wässriger

Losung krystallisirt es in Nadeln, die sich zu Warzen vereinigen, wenn das Salz sich aus concentrirter Lösung abscheidet. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. 0.5478 g verloren bei 100—110° 0.02 g H<sub>2</sub>O. 0.3587 g lieferten 0.1095 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.31	17.95 pCt.
H <sub>2</sub> O	3.61	3.65 »

$\beta$ -Bromcymolsulfosaures Kalium,

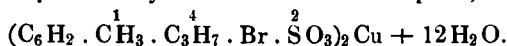


Farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

0.2924 g verloren bei 100—110° 0.0146 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0715 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet	Gefunden
K	11.17	10.91 pCt.
H <sub>2</sub> O	5.15	4.96 »

$\beta$ -Bromcymolsulfosaures Kupfer,



Hellblaue Nadeln, die leicht verwittern. In Wasser ziemlich leicht löslich. 0.531 g verloren bei 100—110° 0.137 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0484 g CuO.

	Berechnet	Gefunden
Cu	7.3	7.27 pCt.
H <sub>2</sub> O	25.03	25.8 »

$\beta$ -Bromcymolsulfamid, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub> · C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> · Br · SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sternartig mit einander verbundenen Nadeln, die bei 152° schmelzen.

Das aus 0.2049 g entwickelte Ammoniak wurde durch 6.55 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure neutralisirt.

	Berechnet	Gefunden
N	4.79	4.48 pCt.

Aus dem  $\beta$ -bromcymolsulfosauren Kalium liess sich mittelst Schwefelsäure und Wasserdampf ein Bromcymol in Gestalt eines bei 225° siedenden farblosen Oeles abspalten. Dieses lieferte beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150° eine Säure, die bei 196° schmolz. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in Blättchen, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren nicht mehr änderte.

Demnach ist sie nicht die aus dem gewöhnlichen Bromcymol entstehende Brom-*p*-toluylsäure (Schmelzpunkt 203.5—204°), sondern die

zweite noch mögliche, deren Constitutionsformel folgende sein muss:

$C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot COOH$ . Daraus ergibt sich auch die Constitution des Bromcymols; dasselbe muss das bisher nur von v. Gerichten<sup>1)</sup> aus Thymol (mit  $PBr_3$ ) dargestellte zweite Bromcymol,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_3H_7$ , sein.

Das oben erwähnte beim Bromiren der Cymolsulfosäure entstehende Oel liess sich durch Destillation mit Wasserdampf in zwei Theile zerlegen, einen mit Dampf flüchtigen und einen nicht flüchtigen. Den letzteren haben wir vorläufig nicht weiter untersucht. Der erstere ist ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser untersinkendes Oel, welches den Geruch des gewöhnlichen Bromcymols hat. Dieses löst sich ziemlich leicht in rauchender Schwefelsäure und liefert bei geeignetem Verdünnen dieser Lösung mit Wasser eine in glänzenden Nadeln krystallisirende Sulfosäure, die wir als  $\alpha$ -Bromcymolsulfosäure bezeichnen wollen. Die Säure selbst haben wir vorläufig nicht weiter untersucht.

$\alpha$ -Bromcymolsulfosaures Calcium,  $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot Br \cdot SO_3)_2Ca + 8H_2O$ . Lange, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. 0.3882 g verloren bei 100—110° 0.0917 g  $H_2O$  und gaben 0.062 g  $CaSO_4$ .

	Berechnet	Gefunden
Ca	5.07	4.7 pCt.
$H_2O$	23.63	22.76 »

$\alpha$ -Bromcymolsulfosaures Kalium,  
 $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot Br \cdot SO_3K + 3H_2O$ .

Lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

I. 0.4126 g verloren bei 100—110° 0.0639 g  $H_2O$  und lieferten 0.0894 g  $K_2SO_4$ .

II. 0.484 g verloren bei 100—110° 0.0584 g  $H_2O$  und gaben 0.1133 g  $K_2SO_4$ .

Bei Analyse I war das Salz noch etwas feucht, bei II schon etwas verwittert, deshalb stimmen diese Analysen nicht genau. Auf das trockne Salz berechnet stimmt dagegen die Kaliumbestimmung ganz gut.

	Berechnet	Gefunden	
	für das trockne Salz	I.	II.
K	11.75	11.49	11.69 pCt.

$\alpha$ -Bromcymolsulfosaures Kupfer.  $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot Br \cdot SO_3)_2Cu + 8H_2O$ . Bläulich weisse. in Wasser und Alkohol leicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1719.

lösliche Nadeln. Beim Trocknen wird es völlig weiss. 0.3929 g verloren bei 100—110° 0.0724 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0304 g CuO.

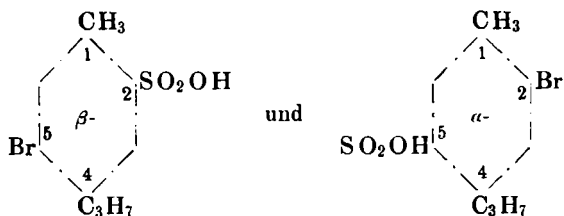
	Berechnet	Gefunden
Cu	7.96	8.07 pCt.
H <sub>2</sub> O	18.20	18.42 »

$\alpha$ -Bromcymolsulfamid, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die bei 187.5° C. schmelzen.

Der  $\alpha$ -Bromcymolsulfosäure lässt sich durch Zinkstaub und Ammoniak das Brom leicht entziehen. Es entsteht so eine Cymolsulfosäure, deren Amid bei 145° schmilzt. Danach ist diese Säure die zweite bisher nicht bekannte, deren Constitution folgende sein muss: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>.<sup>3</sup>SO<sub>3</sub>H.<sup>4</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Was nun schliesslich die Constitution der beiden Bromcymolsulfosäuren betrifft, so ergibt sich dieselbe aus Folgendem.

Zunächst sind die beiden Bromcymolsulfosäuren verschieden, ferner die aus ihnen entstehenden Cymolsulfosäuren und endlich auch die aus ihnen darstellbaren Bromcymole. Das ist aber nur möglich bei Annahme folgender Formeln:



Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängte, deren Stelle einnahm. Dass sowohl das Brom, als auch die Sulfogruppe die Stelle (3) einnehmen, ist in hohem Grade unwahrscheinlich, deshalb ist dieser Fall hier nicht berücksichtigt.

Karlsruhe, im Juni 1886.