

307. Oscar Jacobsen: Ueber die Umlagerung des symmetrischen Brompseudocumols durch Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus dem festen, symmetrischen Monobrompseudocumol kann, wie ich bereits mittheilte¹⁾, durch Behandlung mit kalter, schwach rauchender Schwefelsäure die isomere, flüssige, benachbarte Verbindung gewonnen werden.

Nach der zunächst sich aufdrängenden Annahme, dass dieser Vorgang der Bildung des Prehnitols aus Duro²⁾ analog verlaufe, hätten neben dem benachbarten Brompseudocumol, Pseudocumolsulfonsäure und Tribrompseudocumol entstehen müssen. Diese Verbindungen vermochte ich indess bisher nicht nachzuweisen und stellte deshalb eine nähere Untersuchung des eigenartigen Vorgangs in Aussicht. Ueber die Resultate dieser nunmehr abgeschlossenen Untersuchung soll hier berichtet werden.

Aeusserst sorgfältig gereinigtes symmetrisches Brompseudocumol (450 g, Schmelzpunkt 73°, Siedepunkt 237—238°) wurde in fein zerriebenem Zustande mit so viel kalter, schwach rauchender Schwefelsäure (2300 g) geschüttelt, dass nach einigen Stunden fast alles gelöst war, worauf das Ganze bei Zimmertemperatur (20—25°) sich selbst überlassen blieb. Die Lösung, aus welcher anfangs durch Wasser nur unverändertes festes Brompseudocumol abgeschieden wurde, begann bald, sich dunkelroth zu färben und einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure zu zeigen.

Nach 14 Tagen entstand beim Eintragen einer Probe in Wasser noch ein erheblicher, wesentlich aus festem Brompseudocumol bestehender Niederschlag, die wässrige Lösung enthielt aber bereits in grosser Menge bromirte Sulfonsäuren. (Letztere lieferten beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° nicht das feste, symmetrische, sondern ganz ausschliesslich das flüssige benachbarte Brompseudocumol.)

Als nach vierwöchentlicher Einwirkung wieder eine Probe in viel Wasser eingetragen wurde, schied sich nur eine sehr geringe Menge einer grauweissen, schlammigen Masse aus, welche keine Spur von unverändertem Brompseudocumol mehr enthielt.

Die ganze Flüssigkeit wurde nun vorsichtig mit soviel Eiswasser versetzt, dass die entstandenen Sulfonsäuren möglichst vollständig herauskrystallisirten und zusammen mit der geringfügigen Menge der ganz unlöslichen schlammigen Masse durch Absaugen von der verdünnten Schwefelsäure getrennt werden konnten.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2821.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1209; XX, 902.

Zu untersuchen waren nunmehr:

1. Die abgesogene, verdünnte Schwefelsäure, und zwar namentlich auf eine Beimengung bromfreier Pseudocumolsulfonsäuren,
2. die sehr geringe Menge des möglicherweise Tribrompseudocumol enthaltenden unlöslichen Schlammes, welcher beim Auflösen der ausgesogenen Sulfonsäuren in Wasser zurückblieb, und
3. diese Sulfonsäuren selber, aus welchen nach meinen bisherigen Erfahrungen das benachbarte Brompseudocumol erhalten werden musste.

1. Von der abgesogenen und weiter verdünnten Schwefelsäure wurde ein grosser Theil mit reinstem kohlenurem Baryum in Siedhitze gesättigt. Die genaue Untersuchung des Filtrats ergab, dass nur geringe Spuren sulfonsaurer Baryumsalze in Lösung gegangen waren, dass diese, soweit erkennbar, identisch waren mit denjenigen der krystallinisch ausgeschiedenen bromirten Sulfonsäuren, und dass sie jedenfalls keine Beimengung der viel leichter löslichen Baryumsalze von bromfreien Pseudocumolsulfonsäuren enthielten.

2. Der unlösliche, grauweisse Schlamm wurde möglichst getrocknet und zunächst mit viel Alkohol ausgekocht. Der Alkohol nahm durchaus kein unverändertes Brompseudocumol mehr auf, sondern ausser etwas brauner, harziger Masse nur eine sehr geringe Menge eines sehr schwer löslichen, gelblichen Körpers, der über 200° schmolz. Letzterer und der ganze vom Alkohol nicht gelöste Rückstand wurden aus heissem Toluol, worin sie sich sehr leicht lösten, krystallisirt. Der so erhaltene braune, undeutlich krystallinische Brei hinterliess auf porösem Thon eine hellbraune Masse, deren Gesamtmenge kaum 7 g betrug. Durch Umkrystallisiren aus heissem, alkoholhaltigem Toluol wurde diese Masse etwas heller und deutlicher krystallinisch, ohne sich aber auf diesem Wege ganz reinigen zu lassen. Sie wurde deshalb trotz der unvermeidlichen theilweisen Zersetzung im Vacuum destillirt, die destillirte, fast farblose Masse mit Alkohol gewaschen und aus wenig Toluol krystallisirt. Die Krystallmasse liess nun deutlich zwei Gemengtheile erkennen, von denen der eine sich in harten, derben, ziemlich grossen und wohlausgebildeten Krystallen ausschied, während der zweite, in Toluol leichter lösliche, längere, dünne Prismen bildete. Den letzteren Gemengtheil konnte ich aus der Mutterlange einigermassen rein gewinnen. Sein anfänglich bei etwa 200° liegender Schmelzpunkt liess sich durch Umkrystallisiren bis über 220° erhöhen. Eine Brombestimmung (64.8 pCt. Brom statt 67.2 pCt.) und namentlich die Vergleichung der Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln liessen keinen Zweifel darüber, dass der Körper aus noch nicht völlig reinem Tribrompseudocumol bestand.

Die andere, in derberen Krystallen auftretende Verbindung war ebenfalls bromhaltig und schwefelfrei. Eine vollständige mechanische

Sonderung war bei der geringen Menge nicht möglich. Anscheinend ziemlich homogene Krystalle schmolzen wechselnd zwischen 215 und 235°. Eine trotzdem ausgeführte Analyse führte zu Zahlen, welche einigermaassen auf die Formel $C_{18}H_{19}Br_3$ passen würden.

Die sehr geringe Menge, in welcher diese beiden bromhaltigen Derivate entstehen, lässt sie nur als Producte einer Nebenreaction betrachten, d. h. ihre Bildung wird jedenfalls nicht in derselben Gleichung ihren Ausdruck finden können, durch welche die angenähert quantitative Umwandlung des symmetrischen in das benachbarte Brompseudocumol auszudrücken ist.

3. Die verdünnte Lösung der festen Sulfonsäuren wurde mit soviel kohlen-saurem Baryum versetzt, wie zur Entfernung der noch anhängenden Schwefelsäure erforderlich war, das Filtrat mit kohlen-saurem Natrium neutralisirt, zur Krystallisation verdampft und das gesammte Natriumsalz zunächst durch heisse Fällung mit Chlorcalcium in schwer lösliches Calciumsalz übergeführt. Dieses Calciumsalz diente zur Darstellung der übrigen Salze.

Seine Menge betrug, ohne dass kleine Verluste ängstlich vermieden worden wären, reichlich 500 g.

In der vom Calciumsalz getrennten Flüssigkeit waren irgend welche leichter lösliche sulfonsaure Calciumsalze nicht vorhanden.

Bei der Spaltung durch Salzsäure lieferte das rohe Calciumsalz ausschliesslich ein flüssiges Brompseudocumol, welches durch die genaue Untersuchung seiner früher von mir beschriebenen Derivate als das benachbarte, und zwar als ohne weiteres völlig rein erkannt wurde.

Es waren also keine anderen Sulfonsäuren entstanden, als solche, welche sich von dem benachbarten Brompseudocumol ableiten. Ob von diesen Sulfonsäuren nur eine gebildet war, oder ob ein Gemenge von beiden vorlag, blieb noch zu entscheiden.

Die systematische fractionirte Krystallisation des Calcium-, dann des Natrium- und Kaliumsalzes liess anfangs nur vermuthen, aber nicht mit Sicherheit erkennen, dass zwei verschiedene Sulfonsäuren vorhanden seien. Wahrscheinlich gemacht wurde dies weiter dadurch, dass das aus dem rohen Natriumsalz gewonnene Sulfamid nicht auf einen ganz constanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Zu dem sicheren Nachweis zweier verschiedener Brompseudocumolsulfonsäuren führte endlich die Entbromung des Natriumsalzgemenges mittelst Zinkstaub und Ammoniak. Die bromfreien Sulfonsäuren lieferten zwei äusserst leicht zu unterscheidende und zu trennende Amide, nämlich das bei 181° schmelzende von der Constitution $C_6H_2(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3 \cdot \overset{6}{SO}_2NH_2$ und das bei 172° schmelzende, welchem die Formel $C_6H_2(\overset{1,3,4}{C}H_3)_3 \cdot \overset{5}{SO}_2NH_2$ zukommt.

Danach mussten aus dem symmetrischen Brompseudocumol die beiden Brompseudocumolsulfonsäuren $C_6H^{1,3,4}(CH_3)_3^2 Br \cdot SO_3H^6$ und $C_6H^{1,3,4}(CH_3)_3^2 Br \cdot SO_3H^5$ entstanden sein.

Durch oft wiederholte fractionirte Krystallisation des Calciumsalzes, dann des Natriumsalzes und schliessliches Reinigen der einzelnen Natriumsalze durch Krystallisiren aus sehr grossen Mengen heissen Alkohols gelang es in der That, die Salze der beiden Brompseudocumolsulfonsäuren in reinem Zustande zu gewinnen.

Die sich entsprechenden Salze der beiden Säuren sind einander grösstentheils so ähnlich, dass es schwer ist, die bei ihrer Krystallisation allerdings bemerkbaren kleinen Verschiedenheiten in der Beschreibung hervortreten zu lassen. Die Reinheit oder Unreinheit der einzelnen Salzfraktionen musste auf dem sicheren aber mühsamen Wege der jedesmaligen Entbromung und Darstellung der bromfreien Sulfamide festgestellt werden.

Hierbei gaben die schliesslich getrennten Fractionen die folgenden Resultate:

Die zuerst krystallisirenden Antheile des Natriumsalzes lieferten nach der Entbromung ausschliesslich das bei 181° schmelzende Sulfamid $C_6H_2^{1,3,4}(CH_3)_3^6 \cdot SO_2NH_2$.

Ebenso ausschliesslich wurde das bei 172° schmelzende Pseudocumolsulfamid $C_6H_2^{1,3,4}(CH_3)_3^5 \cdot SO_2NH_2$ aus den gereinigten letzten Krystallisationen des Natriumsalzes gewonnen.

Die zahlreichen Zwischenfraktionen lieferten Gemenge dieser beiden leicht trennbaren Sulfamide.

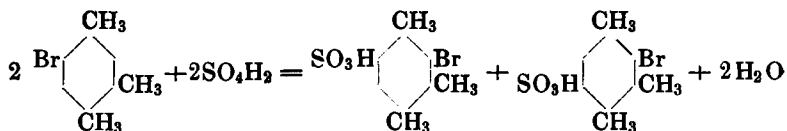
Aus dem zuerst wie aus dem zuletzt krystallisirenden, reinen Natriumsalz, ebenso aus jeder der zahlreichen bei ihrer Trennung erhaltenen gemengten Zwischenfraktionen wurde durch Erhitzen mit Salzsäure auf $180-190^\circ$ nur völlig reines benachbartes Brompseudocumol abgespalten.

Hiernach wird also das feste, symmetrische Brompseudocumol durch kalte, schwach rauchende Schwefelsäure in die beiden Sulfonsäuren des benachbarten Brompseudocumols übergeführt.

Soweit sich nach dem Augenschein beurtheilen lässt, entstehen die beiden Sulfonsäuren in ungefähr gleich grosser Menge.

Die Umlagerung ist eine vollständige und liefert, abgesehen von einer Nebenreaction, welche zur Bildung sehr kleiner Mengen von Tribrompseudocumol und einem zweiten, ihm ähnlichen Bromderivat, von schwefliger Säure und färbenden, harzigen Substanzen führt, eine hinter der Menge der angewandten symmetrischen Verbindung nicht weit zurückbleibende Ausbeute an benachbartem Brompseudocumol.

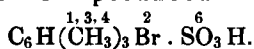
Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das symmetrische Brompseudocumol lässt sich danach im Wesentlichen durch folgende Gleichung ausdrücken:



Vergleicht man den Vorgang mit den übrigen von mir beobachteten Umsetzungen, bei welchen ebenfalls aus symmetrischen Tetraderivaten des Benzols durch Behandlung mit Schwefelsäure die entsprechenden benachbarten entstehen, so erkennt man, dass, abgesehen von der Aehnlichkeit der Producte, die Umlagerung des symmetrischen Brompseudocumols eben so wenig der Bildung von Prehnitol aus Durolo analog verläuft, wie die Entstehung des benachbarten Dibrommetaxylois aus dem symmetrischen¹⁾. Weitere Untersuchungen werden es vermuthlich trotzdem ermöglichen, diese und ähnliche Reactionen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zusammenzufassen.

Für heute habe ich nur noch die Derivate der beiden *v*-Brompseudocumolsulfonsäuren zu beschreiben, welche für die Zwecke der vorstehenden Untersuchung dargestellt wurden.

Derivate der Brompseudocumolsulfonsäure,



Diese Sulfonsäure habe ich bereits früher durch Behandlung des fertigen benachbarten Brompseudocumols mit Schwefelsäure dargestellt²⁾.

Das Natriumsalz, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus verdünnter wässriger Lösung krystallisirt es beim Erkalten sehr gut in viereckigen oder länglichen sechseckigen Blättchen, aus concentrirterer in kleinen, flachen Prismen oder Nadeln.

In Alkohol und in selbst sehr verdünnter Natronlauge ist es sehr wenig löslich.

Das Kaliumsalz, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt sehr gut in rhombischen oder sechseckigen Blättern oder Tafeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr schwer in verdünnter Kalilauge.

Ammoniakalsalz, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$. Wasserfreie, kleine sechseckige Blätter oder Tafeln, in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2828.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2821.

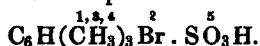
Calciumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ca + 3H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser. Es krystallisirt beim Erkalten in zarten, langen, flachen Prismen.

Baryumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ba$. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus sehr viel heissem Wasser in baumförmig verzweigten Gruppen kleiner Nadeln oder Prismen. Das Salz enthält nicht $1H_2O$, wie ich früher angab¹⁾, sondern ist in ganz lufttrockenem Zustande wasserfrei.

Magnesiumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Mg + 2H_2O$. In kaltem Wasser schwer, aber immerhin leichter als das Calciumsalz löslich. Scheidet sich beim Erkalten der mit schwefelsaurem Magnesium versetzten Natriumsalzlösung in rhombischen oder sechseckigen Blättern oder Tafelchen aus.

Das Amid, $C_6H(CH_3)_3Br.SO_2NH_2$ ¹⁾, ist ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, sehr wenig in Wasser, aber leicht in verdünnter Natronlauge. Es krystallisirt aus Alkohol sehr gut in langen, spiessigen Nadeln. Schmelzpunkt 185° .

Derivate der Brompseudocumolsulfonsäure



Die Salze dieser Säure sind denen der vorigen ausserordentlich ähnlich. In Wasser sind sie meistens etwas leichter löslich. Von denjenigen, welche ich untersuchte, ist das Magnesiumsalz das einzige, welches einen anderen Krystallwassergehalt besitzt, als das Salz der ersten Sulfonsäure, und welches sich von diesem im Aeussern augenfällig unterscheidet.

Das Natriumsalz, $C_9H_{10}Br.SO_3Na + H_2O$, ist sowohl in Wasser, wie in Alkohol etwas leichter löslich, als das sonst sehr ähnliche Salz der vorigen Säure. Aus Wasser krystallisirt es weniger gut, aus Alkohol besser, als das letztere, und zwar aus heissem Alkohol in grösseren, dünnen, flachen Prismen, aus heissem Wasser als eine aus sehr kleinen, flachen Prismen bestehende Masse.

Kaliumsalz, $C_9H_{10}Br.SO_3K + H_2O$. Dünne, rhombische Blättchen, in kaltem Wasser nur mässig leicht, in verdünnter Kalilauge sehr schwer löslich.

Ammoniaksalz, $C_9H_{10}Br.SO_3.NH_4$. Kleine rhombische oder sechseckige Blätter, in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich.

Das Calciumsalz, $(C_9H_{10}Br.SO_3)_2Ca + 3H_2O$, wird von kaltem Wasser nur sehr wenig, von heissem etwas reichlicher, als das Salz

¹⁾ loc. cit.

der vorigen Säure gelöst. Es krystallisirt beim Erkalten sehr gut in langen, dünnen, wohlausgebildeten Prismen.

Baryumsalz, $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Ba$. Sehr schwer löslich, aber in siedendem Wasser doch etwas reichlicher, als das Salz der ersten Sulfonsäure. Aus sehr viel heissem Wasser krystallisirt es, abweichend von letzterem Salz, in kleinen, derben rhombischen Tafeln.

Magnesiumsalz, $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Mg + 4H_2O$. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus sehr langen, haarfeinen Nadeln bestehenden, weichen, seideglänzenden Krystallmasse.

Das Amid, $C_6H(\overset{1,3,4}{CH_3})_3Br \cdot \overset{2}{S}\overset{5}{O}_2NH_2$, ist dem der vorigen Sulfonsäure in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen äusserst ähnlich, schmilzt aber erst bei 194.5° .

308. Camillo Kürzel: Ueber das Verhalten des symmetrischen Jodpseudocumols gegen Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die oben mitgetheilte Untersuchung legte es nahe, an Stelle des symmetrischen Brompseudocumols auch die entsprechende Jodverbindung mit Schwefelsäure zu behandeln und zu ermitteln, ob die Natur des substituierenden Halogens auf den Verlauf der Reaction einen wesentlichen Einfluss übe.

Das Jodpseudocumol, $C_6H_2(\overset{1,3,4}{CH_3})_3\overset{6}{J}$, wurde aus dem Pseudocumidin durch Diazotiren und Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Jodkalium dargestellt. Es krystallisirte aus Alkohol in farblosen, glänzenden Schuppen, schmolz, den Angaben von Wallach und Heusler¹⁾ entsprechend, bei 37° und siedete nahe über 250° .

Schüttelt man dieses Jodpseudocumol anhaltend mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, so verflüssigt es sich, schwimmt zunächst ölarartig auf der Säure, wird dann aber allmählich vollständig von derselben gelöst. Lässt man diese Lösung längere Zeit stehen, so tritt deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auf, die Schwefelsäure färbt sich dunkel und unter derselben scheidet sich eine halbflüssige Masse ab. Trennt man diese, sobald ihre Menge nicht mehr sichtlich zu-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 243, 233.