

Über Mesitylendisulfosäure.

Von dem w. M. L. Barth und J. Herzig.

(Ans dem I. Wiener Universitätslaboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1880.)

Durch Erwärmen von Mesitylen mit englischer Schwefelsäure auf 30—40° war die schon lange bekannte Monosulfosäure dieses Kohlenwasserstoffs erhalten worden. In der Litteratur findet man die Angabe, dass beim stärkeren Erhitzen des Gemisches beider Substanzen vollkommene Verkohlung eintrete.

Gleichwohl haben wir es unternommen, die von Senhofer und dem Einen von uns schon vielfach mit gutem Erfolge angewendete Methode auch hier zur Darstellung höherer Sulfosäuren des Mesitylens in Anwendung zu bringen, weil man von diesen ausgehend vielleicht zu interessanten Derivaten gelangen konnte. In der That überzeugten wir uns durch Vorversuche sehr bald, dass die genannte nur etwas modificirte Methode auch in diesem Falle zu dem gewünschten Resultate führt. Man erhält so eine neue Sulfosäure, deren Darstellung, Eigenschaften und Reactionen wir im Folgenden beschreiben wollen.

Operirt man in gewöhnlicher Weise in zugeschmolzenen Röhren mit Schwefelsäure- und Phosphorsäureanhydrid, so tritt beim Erhitzen auf 100° Verkohlung ein. Dies ist nicht in gleichem Masse der Fall, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelsäureanhydrid auf das Gemisch von Mesitylen mit Nordhäuser Schwefelsäure einwirken lässt, aber die Reaction ist immerhin noch zu stürmisch, das Gemisch erhitzt sich sehr bedeutend und entwickelt sehr viel schwefelige Säure, welche bei ihrem Entweichen mechanisch Kohlentheilchen in Form einer dicken Rauchwolke mitreisst. Die dabei entstehende Säure ist eine Disulfosäure des Mesitylens, die wir uns aber auf folgendem Wege besser und bequemer haben darstellen können.

1 Theil Mesitylen wird in 10 Theilen rauchender Schwefelsäure aufgelöst, auf 30—40° durch 2—3 Tage erwärmt und dem Gemische successive in gleichmässigen Intervallen von ungefähr 10 Stunden 3—4 Theile Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt. Es ist dies keine müssige Vorsicht, da sonst sehr oft partielle und manchmal sogar vollkommene Verkohlung eintritt. Dasselbe ist der Fall, wenn man bei einer wesentlich höheren Temperatur arbeitet und in der That haben wir bei einer Temperatur von 100° schon vollkommene Verkohlung beobachten können. Ist die Operation beendet, so giesst man die Masse in Wasser, in welchem sie sich vollständig auflöst, kocht die wässrige Lösung zur Entfernung der schwefeligen Säure einige Zeit, sättigt dann mit kohlen-saurem Blei und filtrirt vom schwefel- und kohlen-sauren Blei. Man erhält so im Filtrat ein lösliches Bleisalz, welches durch Abdampfen der Lösung zur Trockene in fester Form gewonnen wird. Dasselbe wird mit Alkohol ausgezogen, in welchem es nicht löslich ist, um es von dem etwa vorhandenen Bleisalz der Monosulfosäure zu trennen, welches nach Hofmann¹ in Alkohol löslich ist. Bei gut geleiteten Versuchen kann man die Behandlung mit Alkohol ganz unterlassen, da sich dann keine oder wenigstens nur verschwindend kleine Spuren von Monosulfosäure gebildet haben.

Das Bleisalz wird in Wasser gelöst, dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat so lange eingedampft, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist. Sodann wird dasselbe mit kohlen-saurem Kalium genau neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht.

Die so erhaltene Masse wird in der Wärme in 80—90 procentigen Alkohol gelöst, wobei beim Erkalten das Kaliumsalz in sehr schönen Nadeln auskrystallisirt. Diese Alkoholbehandlung ist absolut nothwendig, weil nur so die Substanz analysenrein zu erhalten ist. Wie die Analyse bewies, lag das Kaliumsalz der Mesitylendisulfosäure vor. Bei 120—125° getrocknet, zeigte es folgende Zusammensetzung:

I. 0.2992 Grm. Substanz lieferten 0.1457 Grm. Schwefelsaures Kalium.

¹ Ann. Chem. Pharm. LXXI. 134.

II. 0·4222 Grm. Substanz lieferten 0·2063 schwefelsaures Kalium.

III. 0·2847 Grm. Substanz lieferten 0·3175 Grm. Kohlensäure und 0·0806 Grm. Wasser.

IV. 0·5030 Grm. Substanz lieferten 0·6769 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_6H(CH_3)_3(KSO_3)_2$
K	21·82	21·82	—	—	21·91
C	—	—	30·41	—	30·34
H	—	—	3·14	—	2·81
S	—	—	—	18·48	17·97

Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, wie folgende Bestimmungen beweisen:

I. 0·3298 Grm. Substanz verloren bei 125° 0·0306 Grm. Wasser

II. 0·3155 „ „ „ „ 125° 0·0292 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H(CH_3)_3(KSO_3)_2 + 2H_2O$
H ₂ O	9·27	9·25	9·18

Um aus dem Kaliumsalze Salze der Säure mit anderen Basen respective die freie Säure selbst darzustellen, mussten wir einen Umweg wählen, da das Kaliumsalz weder mit Bleizucker noch mit Bleiessig einen Niederschlag liefert.¹ Es wurde daher unter Zusatz von sehr wenig überschüssiger Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz eingedampft und die Masse mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wurde dann nach dem Verjagen des Alkohols mit reinem Bleicarbonat behandelt und das so erhaltene lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom

¹ Die aus dem ursprünglichen Bleisalze abgeschiedene Säure gibt auch mit anderen Basen keine ganz reinen Salze, wesshalb für die Darstellung der letzteren das reine Kaliumsalz als Ausgangsmateriale gewählt werden musste.

Schwefelblei wird zur Gewinnung der freien Säure bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann über Schwefelsäure gestellt. Die freie Säure krystallisirt in Nadeln, die sich an der Luft etwas röthen und ausserdem sehr leicht zerfliesslich sind. Es wurde daher von der Analyse derselben abgesehen und ihre Lösung direct zur Darstellung einiger Salze verwendet, die wir hiemit beschreiben wollen.

Natriumsalz. Wurde durch genaues Neutralisiren der freien Säure mit reinem kohlen sauren Natrium erhalten und krystallisirt beim Concentriren in weissen, nicht glänzenden Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

I. 0·4777 Grm. Substanz gaben 0·2122 Grm. schwefelsaures Natrium.

II. 0·2859 Grm. Substanz gaben 0·3463 Grm. Kohlensäure und 0·0856 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (NaSO_3)_2 \end{matrix}$
Na	14·39	—	14·19
C	—	33·03	33·34
H	—	3·32	3·08

Eine Krystallwasserbestimmung zeigt, dass es mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisirt.

0·3114 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0241 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (NaSO_3)_2 \end{matrix} + 1\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	7·73	7·69

Kupfersalz. Wurde durch Absättigen der freien Säure mit kohlen saurem Kupfer erhalten. Es krystallisirt sehr schlecht und zwar erst, wenn man die Lösung bis zum Syrup über Schwefelsäure stehen lässt, wobei das Ganze zu einem aus weisslich grünen Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrt. Zugleich zeigen die oberen Partien ein verwittertes Aussehen, so dass von der

Krystallwasserbestimmung abgesehen werden musste. Die über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknete Verbindung enthält kein Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·8240 Grm. Substanz gaben 0·1957 Grm. Kupferoxyd.
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (CuSO_3)_2 \end{matrix}$
Cu	18·95	19·15

Bei 120—130° zersetzt sich das Salz unter Schwärzung.

Baryumsalz. Aus der freien Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, krystallisirt es aus der wässrigen Lösung in kleinen zugespitzten Nadeln, welche 3 Mol. Wasser enthalten. Das Salz zersetzt sich schon gegen 115° unter Bräunung. Die Analyse der bei 105° getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

0·7015 Grm. Substanz lieferten 0·3905 Grm. Schwefel saures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (BaSO_3)_2 \end{matrix}$
Ba	32·72	33·01

Wie bereits erwähnt, deutete die Wasserbestimmung auf einen Gehalt von 3 Mol. Krystallwasser.

0·7897 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0882 Grm. Wasser.
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H \begin{matrix} (HH_3)_3 \\ (BaSO_3)_2 \end{matrix} + 3H_2$
H ₂ O	11·16	11·51

In der Hoffnung zu neuen Derivaten zu gelangen, haben wir eine Reihe von Reactionen mit der eben beschriebenen Disulfosäure ausgeführt; allein unsere Erwartungen wurden in Folge des eigenthümlichen Verhaltens derselben nicht bestätigt. Gleichwohl

beschreiben wir einige dieser Versuche, weil der Verlauf derselben nicht ohne Interesse ist.

Verhalten gegen schmelzendes Kali.

Trägt man 1 Theil mesitylendisulfosaures Kalium langsam in die 4—5fache Menge schmelzenden Ätzkalis ein, so schwimmen die entwässerten Nadeln desselben anfangs obenauf und lösen sich erst allmählig zu einer homogenen Masse. Ist die Temperatur auf 250° gestiegen, so beginnt eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung, während die Schmelze sich zugleich etwas bräunt. Bei dieser Temperatur wird sie dann so lange erhalten, bis die Gasentwicklung beinahe aufgehört hat.

Säuert man dann nach dem Erkalten an, so scheidet sich sofort ein in Wasser unlöslicher Körper aus, der, wie wir hier gleich bemerken wollen, mit der von Fittig¹ aus der Monosulfosäure erhaltenen Oxymesitylsäure identisch ist.

Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass die Reaction quantitativ vor sich geht und dass sich dabei keine wahrnehmbare Menge des Xylenols bildet; daher man sofort ohne Anwendung von Trennungsmethoden fast ganz reine Oxymesitylsäure erhält.

Die angesäuerte Flüssigkeit wurde sammt den ausgeschiedenen Krystallen mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten fiel fast die ganze gelöste Substanz wieder aus.

Sie zeigte schon jetzt die Krystallform und alle Eigenschaften der Oxymesitylsäure. Mit Eisenchlorid gab sie eine prachtvolle, sehr haltbare blaue Färbung, ihr Schmelzpunkt lag bei 175° (uncorr.).

Dass die Verbindung die Zusammensetzung der Oxymesitylsäure habe, bewies die Elementaranalyse die wir unternahmen, obwohl die Krystalle noch nicht ganz weiss waren.

0·2079 Grm. Substanz gaben 0·4939 Grm. Kohlensäure und 0·1086 Grm. Wasser.

¹ Ann. Chem. Pharm. CL. 334.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_2 \text{COOH}$ OH
C	64·79	65·06
H	5·80	6·02

Zur weiteren Reinigung haben wir dieselbe mit Wasserdampf destillirt. Die übergehende Säure zeigte ein schneeweisses Aussehen und genau die Eigenschaften, welche Fittig für seine Oxymesitylsäure angibt.

Die Analyse des aus der weissen gereinigten Säure dargestellten Baryumsalzes ergab folgendes Resultat.

0·3678 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1825 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_2 \text{COOba}$ OH
Ba	29·17	29·34

Die Wasserbestimmung deutet auf einen Gehalt von 6 Mol. Krystallwasser hin.

0·4508 Gr. Substanz verloren bei 100° 0·0830 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ba}+6\text{H}_2\text{O}$
H_2O	18·41	18·78

Fittig¹ gibt für dieses Salz einen Gehalt von nur 5 Mol. an, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass wir es mit einer noch feuchten Verbindung zu thun hatten. Wir haben daher in einer anderen Portion des Baryumsalzes, welche noch weitere 48 Stunden an der Luft gelegen war, eine directe Baryumbestimmung vorgenommen, ohne dass sich das Resultat in Bezug auf den Wassergehalt geändert hätte.

0·1980 Grm. Substanz gaben 0·0795 Grm. schwefelsaures Baryum.

¹ Ann. Chem. Pharm. CL. 335.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$(C_9H_9O_3)_2Ba + 6H_2O$	$(C_9H_9O_3)_2Ba + 5H_2O$
Ba	23·60	23·82	24·59

Da nun die Identität der Säure mit der Fittig'schen Oxymesitylensäure feststeht, so bleibt nur die Annahme übrig, dass das Baryumsalz derselben auch mit 6 Mol. Wasser krystallisiren kann. In der That will es uns scheinen, als ob die Form unseres Salzes nicht ganz mit der Beschreibung von Fittig übereinstimmen würde. Er spricht von harten Blättern, während wir weiche, seideglänzende Blättchen erhielten.

Es lag nahe, zu versuchen, ob man nicht durch gelindere Behandlung mit Kali doch vielleicht zu Zwischenproducten gelangen könnte. Dies erwies sich als unmöglich, da eine wenn auch noch so concentrirte Lösung von Kali in Wasser oder Alkohol, selbst im zugeschmolzenen Rohr nicht einwirkt. Versucht man es mit wässerigem Kali im Silbertiegel, so dass die Lösung durch Verkoehen immer concentrirter wird, so zeigt sich das am auffallendsten, indem bis zu einer gewissen Concentration beim Ansäuern gar keine schwefelige Säure auftritt. In demselben Momente aber, in welchem sich die schwefelige Säure nachweisen lässt, kann man aber sofort auch die Bildung der Oxymesitylensäure constatiren.

Verhalten gegen schmelzendes Natron.

Die Erscheinungen sind am Anfang dieselben, wie bei dem Versuche mit Kali, und aus den der Schmelze entnommenen Proben fällt beim Ansäuern Oxymesitylensäure aus. Schmilzt man aber weiter und geht mit der Temperatur etwas höher, so schwärzt sich das ganze Gemisch und es scheiden sich beim Ansäuern kohlige Massen ab, während in der wässerigen Lösung gar keine organische Substanz enthalten ist.

Destillation mit Cyankalium.

Erhitzt man ein Gemisch von Disulfosalz mit Cyankalium in bekannter Weise, so erhält man als Hauptproduct ein stickstoff-freies Öl, das sich im Wesentlichen als unreines Mesitylen erwies, und daneben sehr wenig einer in Nadeln krystallisirenden Sub-

stanz, die mit Kali gekocht, Ammoniak entwickelt, also das gesuchte Cyanid sein konnte, deren Menge aber so gering ist, dass an die Darstellung nur halbwegs zur Untersuchung genügender Quantitäten nicht zu denken war. Bei dieser Operation tritt auch der Geruch nach Blausäure sehr bemerkbar auf. Ersetzt man das Cyankalium durch Cyankupfer, so destillirt fast gar keine Flüssigkeit, es entwickeln sich grosse Mengen von Blausäure, Cyangas und schwefeliger Säure und der Retortenhals überkleidet sich mit einer sehr dünnen Schichte einer braunenschmierigen Substanz. Aus letzterer lassen sich durch Sublimation wieder die eben erwähnten, mit Ätzkali Ammoniak entwickelnden Nadeln erhalten, allein auch in diesem Falle ist die Ausbeute daran eine verschwindend kleine.

Schmelzen mit Ameisensaurem Natrium.

Auch diese Operation lieferte quantitativ ein gleich ungünstiges Resultat, wie die vorher beschriebenen. Es bildet sich zwar, neben vielen schmierigen Producten, eine Substanz, die sich unzweifelhaft als Säure charakterisirt, aber in Mengen, die ein weiteres Studium in Anbetracht des kostspieligen Materials nicht zuliessen. So erhielten wir beispielsweise aus 10 Grm. Sulfosalz nur 0·14 Grm. eines noch sehr braungefärbten unreinen Barytsalzes der entstandenen Säure.

Trockene Destillation.

Aus dem quantitativ so schlechten Ergebnisse der Destillation mit Cyankalium, sowie aus dem Umstande, dass der dabei auf tretende relativ bedeutendere flüssige Antheil, wie bereits erwähnt, die Eigenschaften des Mesitylens zeigt, glaubten wir schliessen zu dürfen, dass das Kaliumsalz, bevor noch das Cyankalium zur Einwirkung gelangt, durch die höhere Temperatur zersetzt und Mesitylen regenerirt wird. Dies ist in der That das Resultat des zur Erhärtung dieser Ansicht angestellten Versuches, und zwar geht diese Regeneration fast quantitativ vor sich. Nur am Ende der Reaction scheinen sich auch noch Spuren eines festen Productes zu bilden. Das Destillat zeigt sofort ohne jede Reinigung den Siedepunkt 159°—161 (uncorr.) und besitzt nach dem Schütteln mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd, wodurch die

schwefelige Säure entfernt wird, den Geruch des Mesitylens. Ganz absolut rein konnten wir dasselbe nicht erhalten, da die Spuren eines, wahrscheinlich schwefelhaltigen, Körpers sich nur äusserst schwer aus der Flüssigkeit entfernen lassen. Die Verbrennung des zweimal destillirten Productes ergab $C = 89.52\%$; $H = 9.77\%$, während die theoretisch für das Mesitylen berechneten Zahlen $C = 90.00\%$; $H = 10.00\%$ sind.

Einwirkung von Brom.

Tröpfelt man zu einer verdünnten Lösung des Kaliumsalzes Brom oder Bromwasser hinzu, so beginnt sofort die Ausscheidung eines festen voluminösen Niederschlages, der, so lange noch kein überschüssiges Brom in der Lösung enthalten ist, sich noch inuner vermehrt. Die nähere Untersuchung dieses Niederschlages hat gezeigt, dass derselbe aus Dibrommesitylen besteht, welchem nur sehr wenig des dreifach gebromten Productes beigemischt ist.

Die Ergebnisse der Kali- und Natrouschmelze konnten auf den Gedanken führen, dass man es hier mit einer theils im Kern, theils in der Seitenkette substituirtten Verbindung zu thun habe; allein, mit Rücksicht auf die trockene Destillation und ganz besonders auf die glatte und fast quantitative Entstehung des Dibromproductes glauben wir mit vollem Recht für beide Sulfo-
gruppen den Platz im Kern beanspruchen zu dürfen.

Zum Schlusse müssen wir noch ausdrücklich bemerken, dass wir unter keinen Umständen zu einer Trisulfosäure gelangen konnten, so oft und so vorsichtig die betreffenden Versuche auch angestellt wurden, und so vielfach die Modificationen waren, die wir in Anwendung brachten. Es ist dies desshalb auffallend, weil man beim symmetrischen Trimethylbenzol die Bildung einer symmetrischen Trisulfosäure wenigstens annähernd mit derselben Leichtigkeit erwarten sollte wie z. B. die des Tribromproductes. Es scheint fast, als ob das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Seitenketten im Benzol überhaupt die Einführung der Sulfo-
gruppen schwieriger gestalte, wie denn auch unter ganz ähnlichen Bedingungen, unter denen wir gearbeitet haben, Senhofer zwar zu einer Benzol- und Phenoltrisulfosäure aber beim Toluol ebenfalls

nur zu einer Disulfosäure gelangen konnte. Weitere Versuche mit anderen Homologen des Benzols sollen gelegentlich zur Aufklärung in dieser Richtung angestellt werden. Wir erwähnen endlich noch, dass wir auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Tribrommesitylen zu studiren begonnen haben und, angeregt durch den Verlauf der trockenen Destillation des disulfosauren Kaliums, auch Mesitylen für sich über erhitzten Bimsstein destillirt haben, bei welcher letzterer Reaction, wie es scheint, hochsiedende Condensationsproducte entstehen.
