

b) Säureradikale.		
Chem. Zeichen	Modul bei 15° C.	Modul bei 18° C.
Cl	0	0
Br	373	370
J	—	733
NO ₃	163	160
½ (SO ₄)	206	200
C ₂ H ₃ O ₂	—15	—

Die Tabelle der Module lässt sich selbstverständlich auch verwenden, wenn nur der Procentgehalt einer Lösung angegeben ist, doch muss zu diesem Zweck der Salzgehalt auf die Raumeinheit der Lösung bezogen sein.

Da die Module aus einer grösseren Reihe von Salzlösungen abgeleitet wurden und die sorgfältigst untersuchten Salzlösungen über die Existenz der Modulareigenschaften der Atome und Atomgruppen keinen Zweifel lassen, so bieten die nach 1) berechneten Werthe oft mehr Sicherheit, als viele Dichtebestimmungen, welche ohne besondere Sorgfalt ausgeführt werden.

Vorstehende Notiz bildet den Auszug aus einem grösseren Aufsatz, welcher einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleibt.

Speyer, im August 1883.

455. Werner Kelbe und Albert Baur: Ueber zwei in der (Harzessenz vorkommende Butyltoluole. ¹⁾)

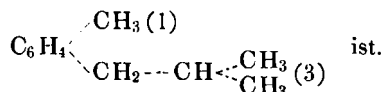
[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 15. Octbr.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit fand W. Kelbe ²⁾ in der Harzessenz einen Kohlenwasserstoff auf, der die Zusammensetzung C₁₁H₁₆ und die Eigenschaften eines Benzolderivates zeigte. Derselbe liess sich zu Isophthal-säure oxydiren, woraus Kelbe schloss, dass er zwei Seitenketten enthalte, welche sich zu einander in der Metastellung befinden. Demnach musste der Kohlenwasserstoff entweder ein Methylbutyl- oder ein Aethylpropylbenzol sein.

¹⁾ Auszug aus Hrn. A. Baur's Inauguraldissertation, Tübingen.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1240.

Eine eingehendere Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes, welche ausserdem zur Auffindung eines zweiten Butyltoluols führte, ergab, dass derselbe das *m*-Isobutyltoluol,



m-Isobutyltoluol

wurde erhalten aus dem Bleisalz seiner Sulfosäure durch Digestion mit concentrirter Salzsäure bei 150° C.

Eine farblose, stark Licht brechende, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 186—188° C. siedet.

0.1435 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.4695 g CO₂ und 0.1415 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	89.18	89.19 pCt.
H	10.82	10.95 »

m-Isobutyltoluolsulfosäure, C₆H₅ . CH₃ . C₄H₉ . SO₂OH.

Das *m*-Isobutyltoluol löst sich bei 50° leicht in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure. Durch Neutralisiren mit Bleicarbonat erhält man daraus deren Bleisalz, und aus diesem nach mehrfachem Umkrystallisiren mittelst Schwefelwasserstoff eine Lösung der reinen Sulfosäure. Aus der stark concentrirten Lösung krystallisirt die letztere erst, wenn sie, mit concentrirter Salzsäure versetzt, in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht wird. Sie krystallisirt dann in kleinen Blättchen, die bei 75—76° schmelzen. Sie ist sehr hygroskopisch und wurde deshalb nicht analysirt.

Sie liefert eine Reihe schön krystallisirender Salze.

m-Isobutyltoluolsulfosaures Baryum,
(C₆H₅ . CH₃ . C₄H₉ . SO₂O)₂Ba + H₂O,

erhalten durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der freien Sulfosäure mit Baryumcarbonat.

Kleine, glänzende Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem löslich. Absoluter Alkohol löst es sehr schwer, von 50procentigem wird es dagegen sehr leicht aufgenommen.

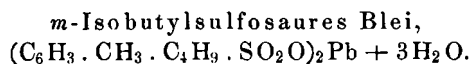
I. 0.477 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.1845 g BaSO₄.

II. 0.5 g gaben durch Füllen mit H₂SO₄ 0.192 g BaSO₄.

III. 0.5012 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.192 g BaSO₄.

IV. 0.5 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.1925 g BaSO₄.
0.8704 g verloren in 24 Stunden bei 120—150° 0.0253 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ba	22.49	22.7	22.56	22.27	22.62 pCt.
H ₂ O	2.95		2.90 pCt.		



Wurde erhalten wie das Baryumsalz. Grosse, perlmutterglänzende Blätter, die in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind als in kaltem.

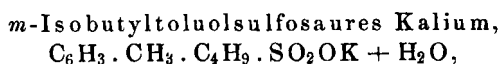
I. 1.0 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.407 g PbSO₄.

II. 0.931 g gaben, mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Verwandeln des Niederschlages in PbSO₄ 0.392 g PbSO₄.

III. 0.86 g gaben (wie in II. behandelt) 0.36 g PbSO₄.

0.688 g verloren in 24 Stunden bei 100° 0.051 g H₂O.

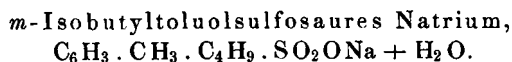
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pb	28.89	28.458	28.678	28.488 pCt.
H ₂ O	7.55		7.41 pCt.	



wird erhalten durch Ausfällen der Lösung des Baryum- oder Bleisalzes mit Kaliumcarbonat. Grosse, perlmutterglänzende Blätter. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

0.5485 g verloren bei 100—120° getrocknet 0.033 g H₂O und lieferten, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.1685 g K₂SO₄.

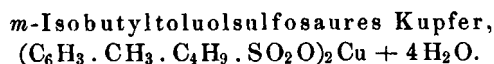
	Berechnet	Gefunden
K	13.76	13.77 pCt.
H ₂ O	6.34	6.03 »



Wird wie das Kaliumsalz dargestellt. Glänzende, nadelförmige Krystalle, in Wasser leicht löslich.

0.3325 g verloren bei 100° 0.022 g H₂O und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.089 g Na₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
Na	8.58	8.66 pCt.
H ₂ O	6.67	6.61 »



Wird erhalten durch Ausfällen einer Lösung des Baryumsalzes mit Kupferoxydsulfat.

Grosse, glänzende, hellblaue Blätter, die in Wasser leicht löslich sind.

0.125 g verloren bei 100—120° 0.015 g H₂O.

Aus dem getrockneten Salz wurden, nachdem es geglüht und der Rückstand in Salpetersäure gelöst war, durch Ausfällen dieser Lösung mit Natronlauge 0.0165 g CuO erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Cu	10.76	10.54 pCt.
H ₂ O	12.22	12.00 »

m-Isobutylsulfamid, C₆H₅ · CH₃ · C₄H₉ · SO₂NH₂.

Dargestellt durch aufeinanderfolgende Behandlung des Baryumsalzes mit Phosphorchlorid und alkoholischem Ammoniak.

Krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen, die bei 74—75° schmelzen.

I. 0.43 g gaben mit Natronkalk geglüht, so viel Ammoniak, dass 1.9 ccm normale Schwefelsäure davon neutralisirt wurden.

II. Das aus 0.601 g entwickelte Ammoniak sättigte 2.7 ccm normaler Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	6.16	6.18	6.28 pCt.

Das *m*-Isobutyltoluol lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure Isophthalsäure, welche an ihrer Zusammensetzung und der Löslichkeit ihres Baryumsalzes erkannt wurde.

p-Butyltoluol, C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ $\begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$.

Um das *m*-Isocymol aus der Harzessenz zu gewinnen, ist es nicht nöthig, diese erst zu fraktioniren, da man das Cymol leicht mit Hülfe des schwer löslichen Baryumsalzes der entstandenen Cymolsulfosaure isoliren kann¹⁾. Doch ist das in Wasser schwer lösliche rohe Baryum-salz, welches man zunächst erhält, nicht nur cymolsulfosaures Baryum. Dieses Salz erhält man erst rein durch Umkrystallisiren des rohen Produktes aus 50procentigem Alkohol.

Hierbei hat sich nun herausgestellt, dass das cymolsulfosaure Baryum von wesentlichen Mengen eines in Wasser ebenfalls schwer löslichen Baryumsalzes begleitet wird, welches beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Weingeist, weil es in diesem viel leichter löslich ist, als das cymolsulfosaure Baryum, in den Mutterlaugen gelöst bleibt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 15.

Dieses Salz hat die Zusammensetzung des butyltoluolsulfosauren Baryums.

0.6873 g des mehrfach umkrystallisirten Salzes lieferten mit Schwefelsäure abgeraucht 0.261 g BaSO_4 .

Berechnet für		Gefunden
$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$		
Ba	22.49	22.32 pCt.

Durch Erhitzen des reinen Baryumsalzes mit Salzsäure wurde der Kohlenwasserstoff abgespalten und in bekannter Weise gereinigt. Er siedet bei $176-178^\circ$ und ist eine farblose, angenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

0.3044 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 1.00 g Kohlensäure und 0.30 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	89.18	89.25 pCt.
H	10.82	10.94 »

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, liefert er *p*-Toluylsäure. Daraus geht hervor, dass in ihm eine Methylgruppe vorhanden sein muss, ferner, dass er der Parareihe angehört, und demgemäss nicht das *m*-Isobutyltoluol sein kann. Ueber die Constitution der in dem *p*-Butyltoluol vorhandenen Butylgruppe ist noch nichts bekannt.

Das *p*-Butyltoluol löst sich bei 50° leicht in concentrirter Schwefelsäure. Dabei entsteht fast immer eine Sulfosäure, welche ein bei 113° schmelzendes Sulfamid liefert. Nur einmal erhielten wir aus einem nicht ganz reinen Baryumsalz ein anderes Sulfamid, welches ebenfalls die Zusammensetzung eines Butyltoluolsulfamids zeigte, aber schon bei $56-57^\circ$ schmolz.

p-Butyltoluolsulfosaures Baryum,
 $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

Krystallisirt in kleinen Blättchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Von heissem 50 procentigen Alkohol werden sie leicht gelöst.

- I. 0.5345 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.203 g BaSO_4 .
 II. 0.6873 g » » » » 0.261 g »
 III. 0.3285 g » durch Fällung mit Schwefelsäure 0.1251 g »
 0.3825 g verloren bei 150° 0.0105 g Wasser.

	Berechnet	I.	Gefunden	III.
			II.	
Ba	22.49	22.33	22.32	22.38 pCt.
H ₂ O	2.95		2.74 pCt.	

p-Butyltoluolsulfosaures Blei,
 $(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_3)Pb + 3H_2O$.

Kleine glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

- I. 0.755 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.327 g $PbSO_4$.
 II. 0.5215 g » » » » 0.220 g »
 I. 0.5093 g verloren bei 100—120° 0.0400 g Wasser.
 II. 0.496 g » » » 0.0375 g »

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Pb	28.89	28.82	28.5 pCt.
H ₂ O	7.55	7.85	7.56 »

p-Butyltoluolsulfosaures Kalium,
 $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Kleine glänzende Blättchen. In kaltem Wasser leicht löslich.
 0.201 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.0595 g K_2SO_4 .
 0.3026 g verloren bei 100—120° 0.028 g H_2O .

Berechnet		Gefunden
K	13.3	13.23 pCt.
H ₂ O	9.2	9.25 »

p-Butyltoluolsulfosaures Natrium
 $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_3Na + 2H_2O$.

Kleine warzenförmige Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen.
 0.124 g verloren bei 100—120° 0.016 g H_2O , und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.032 g Na_2SO_4 .

Berechnet		Gefunden
Na	8.04	8.3 pCt.
H ₂ O	12.59	12.9 »

p-Butyltoluolsulfosaures Kupfer.

Hellblaue warzenförmige Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

0.19 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Schwefel gemischt im Wasserstoffstrom geglüht 0.025 g Cu_2S .
 0.2595 verloren bei 100—120° 0.032 g H_2O .

Berechnet		Gefunden
Cu	10.76	10.63 pCt.
H ₂ O	12.22	12.33 »

p-Butyltoluolsulfamid, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot SO_2NH_2$.

Aus dem Baryumsalz durch Phosphorchlorid und wässriges Ammoniak erhalten. Krystallisirt in grossen perlmutterglänzenden Blättern, die bei 113° schmelzen, und in heissem Wasser schwer löslich sind.

I. 0.43 g gaben mit Natronkalk geglüht soviel Ammoniak, dass 1.87 ccm normale Schwefelsäure dadurch gesättigt wurden.

II. Das aus 0.3606 g entwickelte Ammoniak sättigte 1.59 ccm normale Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	6.16	6.088	6.17 pCt.

Bei der Darstellung des *p*-Butyltoluolsulfamids aus noch nicht ganz reinem Baryumsalz erhielten wir, wie oben schon erwähnt, aus den Mutterlaugen noch ein zweites Sulfamid, das die gleiche Zusammensetzung als das vorige besass, aber in grossen breiten Nadeln krystallisirte, die bei $56-57^\circ$ schmolzen. Dasselbe rührt augenscheinlich von einer zweiten *p*-Butyltoluolsulfosäure her. Leider reichte unser Vorrath nicht aus, um auf die Sache näher einzugehen.

I. Das aus 0.1745 g entwickelte Ammoniak sättigte 0.75 ccm normale Schwefelsäure.

II. Das aus 0.1577 g entwickelte Ammoniak sättigte 0.70 ccm normale Schwefelsäure.

	Berechnet für $C_{11}H_{15} \cdot SO_2NH_2$	Gefunden	
		I.	II.
N	6.16	6.02	6.21 pCt.

Das *p*-Butyltoluolsulfamid liefert mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wässriger Lösung gekocht eine *p*-Tolylsulfaminsäure, welche in Wasser schwer, in Aether und Alkohol fast unlöslich ist, und bei 242° schmilzt.

I. Das aus 0.1065 g Säure entwickelte Ammoniak sättigte 0.5 ccm normale Schwefelsäure.

II. Das aus 0.089 g Säure entwickelte Ammoniak sättigte 0.405 ccm normale Schwefelsäure.

	Berechnet f. $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot COOH \cdot SO_2 \cdot NH_2$	Gefunden	
		I.	II.
N	6.51	6.57	6.37 pCt.

Synthese des *m*-Isobutyltoluols.

Durch vorstehende Untersuchung haben wir nachgewiesen, dass in der Harzessenz zwei von einander verschiedene Butyltoluole vorkommen. Der Grund dieser Verschiedenheit ist zunächst darin zu suchen, dass das eine der Meta- das andere der Parareihe angehört. Ist die Verschiedenheit der beiden Butyltoluole aber nur die Folge der verschiedenartigen Beziehungen der beiden Seitenketten oder ist sie auch gleichzeitig die Folge der Verschiedenartigkeit der beiden Butylgruppen?

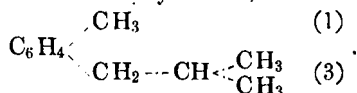
Diese Frage haben wir durch die künstliche Darstellung eines der beiden Kohlenwasserstoffe zu beantworten gesucht.

Nun ist freilich die Existenz von 12 isomeren Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$ möglich, wir würden daher, wären wir gezwungen gewesen alle 12 darzustellen, so bald wohl nicht unser Ziel erreicht haben, wenn nicht ein angenehmer Zufall uns diese mühselige Arbeit erspart hätte.

Vor längerer Zeit schon hat Kelbe gezeigt, dass bei der Einwirkung von Isopropylbromid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumbromid ein Meta-Isopropyltoluol entstehe. Einiges Recht hatten wir daher wohl zu der Vermuthung, es könne bei Anwendung von Isobutylbromid ebenfalls eine Metaverbindung entstehen. Zunächst musste aber untersucht werden, ob sich das Isobutylbromid selbst nicht durch Aluminiumbromid verändere.

Zu dem Zweck wurden 50 g Isobutylbromid mit 5 g Aluminiumbromid längere Zeit gekocht. Es entwickelte sich etwas Bromwasserstoff und die Flüssigkeit färbte sich nach und nach immer dunkler. Nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung liessen wir erkalten, und wuschen die Flüssigkeit mit Wasser. Als schliesslich die getrocknete Flüssigkeit destillirt wurde, stellte sich heraus, dass ungefähr 80 pCt. des Isobutylbromids unverändert geblieben war, der Rest wird durch das Aluminiumbromid und die Destillation zerstört sein, wenigstens erhielten wir kein isomeres Butylbromid. Das Isobutylbromid erleidet demnach durch Aluminiumbromid keine molekulare Umlagerung, und wir konnten annehmen, dass es sich bei Gegenwart von Toluol ebenso verhalten werde, dass wir mithin im Stande sein würden, auf diese Weise die Isobutylgruppe in das Toluol einzuführen.

Der Versuch hat diese Annahme denn auch völlig bestätigt. Als wir Isobutylbromid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumbromid auf einander einwirken liessen, erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, der in jeder Beziehung mit dem zuerst beschriebenen, in der Harzessenz aufgefundenen Butyltoluol identisch ist. Daraus ergibt sich auch die Constitution dieses Butyltoluols, es ist das *m*-Isobutyltoluol



Ueber das eigenthümliche Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ist schon früher berichtet worden ¹⁾.

Karlsruhe, October 1883.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 619.