

- 2) Gorup-Besanez: Lehrbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. (Vom Verfasser.)
- 3) Jacobsen: Chemisch - technisches Repertorium. 1872. Erstes Halbjahr und Generalregister zu Jahrgang VI—X. (Vom Verleger.)
- 4) Gustavus Hinrichs: 1) *The school Laboratory of physical science.*  
2) *The method of quantitative induction in physical science.* (Vom Verfasser.)
- 5) Tommasi: *Sur une combinaison de l'urée avec l'acétyle chlorée.* (Separatabdruck vom Verfasser.)
- 6) *The American Chemist.* 1873. 1. Mit der Bitte um Austausch.

---

## Mittheilungen.

**140. A. P. Flesch: Ueber einige Schwefelderivate des Cymols<sup>1)</sup>.**  
(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé;  
eingegangen am 5. April.)

Im chemischen Institut der hiesigen Universität sind wiederholt nach der von Dr. Pott aufgefundenen Methode grössere Mengen von Cymol durch Destillation von Kampher mit Schwefelphosphor dargestellt worden. Bei dieser Darstellung werden ausser Cymol und anderen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe auch phenolartige Körper erzeugt, die in Alkalien löslich sind und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden. Derartiger Nebenprodukte hatte sich eine nicht unbeträchtliche Menge angehäuft und Herr Dr. Marquart sen., in dessen Fabrik mehrfach nach dieser Methode Cymol bereitet worden war, hatte weitere Mengen solcher Nebenprodukte bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

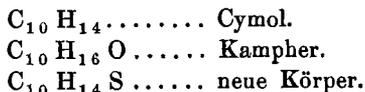
Um zunächst die den phenolartigen, also in alkalischen Flüssigkeiten löslichen und mit Alkali verbindbaren Substanzen beigemengten Kohlenwasserstoffe, von welchen eine nicht unbeträchtliche Menge in die alkalische Lösung mit übergeht, zu entfernen, wurde das Rohmaterial in starker Kalilauge gelöst und die alkalische Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Die Kohlenwasserstoffe gehen dann mit den Wasserdämpfen über. Bei anderen Operationen wurden der alkalischen Lösung die Kohlenwasserstoffe durch Schütteln mit Aether entzogen. Die phenolartige Substanz wurde dann aus der alkalischen Lösung

---

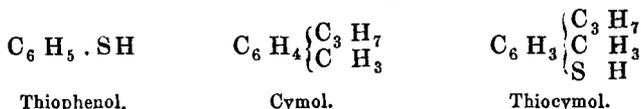
<sup>1)</sup> Doctor-Dissert. d. d. 6. Aug. 1872 und Sitzungsber. der Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde: 9. März und 20. Juli 1872.

durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und der Destillation unterworfen.

Schon bei der ersten Destillation zeigte sich ein annähernd constanter Siedepunkt und es war direkt ersichtlich, dass bei der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Kampher nur Eine phenolartige Substanz gebildet worden war. Anfangs wurde dieser Körper für ein wahres Phenol, also für eine sauerstoffhaltige Verbindung angesehen, es zeigte sich indessen bald, dass er Schwefel enthält. Die weitere Untersuchung ergab, dass die Substanz nach der Formel:  $C^{10}H^{14}S$  zusammengesetzt ist, dass sie also Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben Verhältnissen enthält wie das Cymol und dass sie, wenigstens der empirischen Formel nach, auch zu dem Kampher in sehr einfacher Beziehung steht:



Schon aus dem Umstand, dass die schwefelhaltige Verbindung neben Cymol gebildet wird, kann geschlossen werden, dass sie sich von diesem ableitet, dass sie also, wie dieses, ein Propyl- und Methylenthaltender Abkömmling des Benzols ist. Das Verhalten des Körpers beweist, dass er den Schwefelwasserstoffrest SH enthält, und es erscheint deshalb am wahrscheinlichsten, dass er die dem Thiophenol entsprechende und homologe Verbindung der Cymolreihe ist:



Das Thiocymol oder Cymolsulphydrat:  $C^{10}H^{13}.SH$  ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Es siedet bei  $235-236^{\circ}$  und zeigt bei  $17.5$  das spec. Gew.  $0.9975$ . Es besitzt einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch, welcher etwas an Cymol erinnert, aber keine Aehnlichkeit mit den unangenehmen Gerüchen zeigt, durch welche die meisten organischen Schwefelverbindungen charakterisirt sind. Wie die homologen, von dem Benzol, dem Toluol und dem Xylol sich herleitenden Sulphydrate, so erzeugt auch das Cymolsulphydrat mit einigen Metallen wohlcharakterisirte und zum Theil sehr schöne Verbindungen. Kocht man eine alkoholische Lösung von Thiocymol mit Quecksilberoxyd, und filtrirt heiss ab, so scheiden sich beim Erkalten lange, seideglänzende Nadeln der Verbindung  $(C_{10}H_{13}.S)_2Hg$  aus. Dieselbe Verbindung wird als krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Thiocymols eine verhältnissmässig geringe Menge einer Quecksilberchloridlösung fügt. Giesst man umgekehrt in überschüssiges Quecksilberchlorid eine alko-

holische Lösung von Thiocymol, so entsteht die weit leichter lösliche und weniger gut krystallisirende chlorhaltige Verbindung  $C_{10}H_{13}.S.Hg.Cl$ . Die Silberverbindung  $C_{10}H_{13}.S.Ag$  entsteht als gelber, fein krystallinischer, auch in heissem Alkohol sehr wenig löslicher Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu einer im Ueberschuss angewandten alkoholischen Lösung von Thiocymol. Wird umgekehrt einer Lösung von Silbernitrat eine ungenügende Menge von Thiocymol in alkoholischer Lösung zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag der Verbindung  $C_{10}H_{13}S.Ag, AgNO_3$ , die aus heissem Alkohol in dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirt.

Durch oxydirende Agentien wird das Cymolsulphydrat zunächst in Cymolbisulfit  $(C_{10}H_{13})_2S_2$  umgewandelt. Diese Oxydation wird, namentlich bei Anwesenheit von Ammoniak, schon durch den Sauerstoff der Luft hervorgebracht; sie kann auch durch Chlor, Brom oder Jod, durch Eisenchlorid etc. bewirkt werden. Am leichtesten gewinnt man dieses Bisulfit, indem man der alkalischen Lösung des Sulphydrats Jod zufügt; es scheidet sich dann direct als schweres Oel aus. Das Cymolbisulfit ist ein gelbliches Oel, welches sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Es konnte selbst durch starkes Abkühlen nicht in fester Form erhalten werden.

Wird die oben beschriebene Quecksilberverbindung des Cymolsulphydrats der trocknen Destillation unterworfen, so scheidet sich metallisches Quecksilber und Quecksilbersulfit aus, und es destillirt ein gelbliches Oel über, welches ein Gemenge von Cymolsulfit und Cymolbisulfit zu sein scheint.

Die Darstellung einer dem Toluolbisulfoxyd entsprechenden Verbindung, die durch weitere Oxydation des Bisulfids hätte gebildet werden können, gelang bis jetzt nicht. Auch die Cymolsulfosäure hat bei einer solchen Oxydation nicht erhalten werden können. Durch Behandeln des Cymolsulphydrats oder auch des Cymolbisulfids mit Salpetersäure wird zwar eine Sulfosäure gebildet, aber dieselbe enthält zwei Kohlenstoffatome weniger als das angewandte Thiocymol. Bei ihrer Bildung ist nicht nur der Schwefelwasserstoffrest  $SH$  in die saure Gruppe  $SO_3H$  umgewandelt worden, es hat vielmehr gleichzeitig Oxydation des im Cymol enthaltenen Propyls stattgefunden. Indem dieses in Carbonyl umgewandelt wurde, ist aus dem Cymolsulphydrat eine Sulfotoluylsäure entstanden:



Zur Darstellung dieser Sulfotoluylsäure wurde das Thiocymol in kleinen Mengen auf dem Wasserbad mit allmählich zugefügter Salpetersäure behandelt, das Produkt dann zur Trockne eingedampft

und mit Wasser aufgenommen. Die Natur der dabei ungelöst bleibenden harzartigen Nebenprodukte konnte bis jetzt nicht entziffert werden. Aus der wässrigen Lösung der Säure wurde zunächst das Bleisalz dargestellt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Sulfotoluylsäure selbst krystallisirt aus concentrirten wässrigen Lösungen in langen, dünnen Prismen, welche Krystallwasser enthalten. Ein Kalisalz von der Formel  $C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot H \cdot SO_3 K + 3 H_2 O$  krystallisirt aus der mit Kali unvollständig neutralisirten Lösung der Säure sowohl beim Verdunsten als beim Erkalten der hinlänglich concentrirten Lösung in farblosen, wohlausgebildeten Prismen. Das Bleisalz  $C_6 H_3 \cdot (CH_3) \left\{ \begin{matrix} CO_2 \\ SO_3 \end{matrix} \right\} Pb + 3 H_2 O$  scheidet sich direct als körniges Pulver aus, wenn man der warmen wässrigen Lösung der Säure Bleicarbonat zufügt; durch Abdampfen der Lösung können weitere Mengen desselben Bleisalzes in Form körniger Krusten erhalten werden.

Wird diese Sulfotoluylsäure mit Kalihydrat geschmolzen, so werden zwei Oxyssäuren gebildet, die indessen nur sehr schwer von einander getrennt werden konnten. Krystallisation aus Wasser führte zu sehr wenig befriedigenden Resultaten, obgleich die Löslichkeit beider Säuren wesentlich verschieden ist. Bessere Resultate wurden durch Sublimation erzielt. Bei gelindem Erhitzen sublimirte nur die in Wasser löslichere Säure in Form verhältnissmässig grosser Nadeln. Sowohl die sublimirte als die aus Wasser nochmals umkrystallisirte Säure schmolz bei  $202-203^{\circ}$ . Die Analyse der reinen Säure stimmt genau mit der Formel:  $C_8 H_8 O_3$  überein, und auch eine Calciumbestimmung des aus der reinen Säure dargestellten Kalksalzes steht mit dieser Formel in Uebereinstimmung. Die Säure ist demnach Oxytoluylsäure:  $C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot CO_2 H$ , aber sie scheint von den drei bekannten Säuren derselben Zusammensetzung verschieden zu sein und unterscheidet sich von diesen u. a. dadurch, dass sie mit Eisenchlorid keine violette Färbung erzeugt. Die Bildung der Oxytoluylsäure kann nicht Wunder nehmen; denn diese Säure ist das normale Product der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Sulfotoluylsäure:

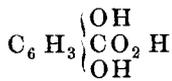


Die neben der Oxytoluylsäure entstehende, in Wasser weit weniger lösliche Säure ist sehr schwer zu reinigen; es haftet ihr ungemein hartnäckig noch Oxytoluylsäure an. Verschiedene Analysen einer solchen Säure, die durch wiederholtes Ausfällen einer heissen, alkalischen Lösung mit Salzsäure gereinigt worden war, geben Resultate, welche näher mit der Formel der Dioxybenzoesäure:  $C_7 H_6 O_4$ , als

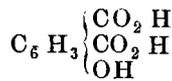
mit der der Oxyterephthalsäure:  $C_8 H_6 O_5$  übereinstimmen. Die Bildung einer solchen Dioxybenzoesäure hat indessen sehr wenig Wahrscheinlichkeit; weit eher hätte die Bildung von Oxyterephthalsäure erwartet werden dürfen.



Sulfotoluylsäure.



Dioxybenzoesäure.



Oxyterephthalsäure.

In der That konnte durch Sublimation die Unreinheit der in der oben angegebenen Weise gereinigten Säure leicht nachgewiesen werden und andererseits zeigte das aus dieser Säure dargestellte Kalksalz 18.43 pCt. Calcium, während das neutrale Kalksalz der Dioxybenzoesäure 11. pCt., das der Oxyterephthalsäure dagegen 18.18 pCt. Calcium erfordert. Darnach erscheint es wahrscheinlich, dass diese unlöslichere Säure wirklich Oxyterephthalsäure ist, deren Bildung aus Sulfotoluylsäure, resp. aus Oxytoluylsäure sich überdies mit Leichtigkeit erklärt.

#### 141. Fr. Rüdorff: Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.

(Eingegangen am 8. April, vorgetr. vom Verfasser.)

Obwohl wir von den meisten Salzen die Löslichkeit in Wasser bei einer bestimmten Temperatur, bei sehr vielen sogar bei verschiedenen Temperaturen kennen, sind unsere Kenntnisse über die Löslichkeit von Salzgemengen noch sehr mangelhaft. Ausser vereinzelten Angaben, dass sich ein Salz in der Lösung eines andern mehr oder minder leicht als in reinem Wasser löse, besitzen wir über diesen Gegenstand fast nur Versuche von H. Kopp<sup>1)</sup>, C. J. B. Karsten<sup>2)</sup>, G. J. Mulder<sup>3)</sup> und neuerdings von C. v. Hauer<sup>4)</sup>. Alle Versuche vorgenannter und noch einiger anderer Chemiker erstrecken sich nur auf eine geringe Anzahl von Salzgemischen und sind bei diesen Versuchen mehrere wichtige Erscheinungen nicht beobachtet, weshalb auch die Angaben über die Löslichkeit ein- und desselben Salzgemisches so wenig mit einander übereinstimmen.

Es scheint mir am zweckmässigsten, die hierher gehörigen Salzgemische in 2 Gruppen zu theilen:

<sup>1)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 34. S. 260 (1840).

<sup>2)</sup> Schriften der Berliner Acad. 1841 und Philosophie der Chemie. Berlin 1843. S. 76.

<sup>3)</sup> Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water door G. J. Mulder Rotterdam 1864.

<sup>4)</sup> Journ. f. pract. Chem. Bd. 98, S. 137. und Bd. 103, S. 114.