

dieser Verbindungen Angegebenen wollen wir ergänzend beifügen, dass das mit überschüssigem Silbernitrat entstehende Doppelsalz sich als weisser gelatinöser Niederschlag ausscheidet, das sich bald in glänzende Blättchen umwandelt.

Die Bildung dieses Thiocymols zeigt, dass das aus Campher durch Jod entstehende Oxycymol die Hydroxylgruppe an demselben Ort enthält, welchen in dem aus Campher durch Schwefelphosphor dargestellten Thiocymol der Schwefelwasserstoffrest einnimmt. Andererseits schien es schon den äusseren Eigenschaften nach wahrscheinlich, dass unser Oxycymol mit dem von Pott<sup>1)</sup> und von H. Müller<sup>2)</sup> aus Cymolsulfosäure dargestellten Cymolphenol identisch sei, und die von Roderburg<sup>3)</sup> vor Kurzem mitgetheilten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Dass auch das aus Kümmelöl darstellbare Carvacrol nichts Anderes ist als dasselbe Oxycymol, werden wir in einer folgenden Mittheilung ausführlicher erörtern.

Wir wollen schliesslich noch erwähnen, dass wir als Nebenprodukt der Einwirkung von Jod auf Campher u. a. auch ein Additionsprodukt des Camphers mit Jodwasserstoffsäure beobachtet haben. Wird nämlich das Rohprodukt der Einwirkung von Jod auf Campher, wie oben angegeben, der Destillation unterworfen, so destillirt eine reichliche Menge eines Kohlenwasserstoffs ab (Camphin von Claus), den wir bis jetzt nicht näher untersucht haben, gleichzeitig entweicht viel Jodwasserstoff. Ueber Nacht erstarrte dieses Destillat zu einem Krystallbrei. Die Krystalle rauchen stark an der Luft und sind ausnehmend zerfliesslich. Die Analyse der durch Abpressen möglichst gereinigten Substanz zeigte, dass sie ein Additionsprodukt von 1 Mol. Campher mit 1 Mol. Jodwasserstoff ist.

#### 254. Fr. Landolph. Ueber Derivate des Cymols.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Th. Zincke.)

(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Fortsetzung der in diesen Berichten S. 267 mitgetheilten Untersuchungen über Camphercymol, sind von Hrn. Landolph noch verschiedene Versuche angestellt worden, deren Resultate ich hier kurz zusammenstellen will. Diese Versuche betreffen wesentlich die Nitroderivate und sind kürzlich im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. Fittica (vergl. die folgende Abhandlung) gelegentlich

<sup>1)</sup> Diese Ber. II, S. 121.

<sup>2)</sup> *ibid.* II, S. 130.

<sup>3)</sup> *ibid.* VI, S. 669.

einer genauen Vergleichung der verschiedenen Cymole bestätigt und weiter ausgedehnt worden.

Die Nitroderivate des Campher-Cymols sind bis jetzt wenig studirt worden, während z. B. Barlow aus dem Römisch Kümmel-Cymol eine Mononitrocymol darstellen konnte, machen Fittig und Ferber, sowie Köbrich und Zilke, welche das Camphor-Cymol nitrirten, nur Mittheilung über Di- und Trinitroderivate und lassen die Monitroderivate ganz unberücksichtigt.

Die zur Darstellung von Mononitro-Cymol angestellten Versuche ergaben, dass Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. durch ein Gemisch von Eis und Kochsals abgekühlt, auf Campher-Cymol fast gar nicht einwirkt; die Einwirkung beginnt erst bei 15—20°, wird dann aber leicht äusserst stürmisch, und ein grosser Theil des Cymols geht durch Oxydation verloren. Viel einfacher und leichter gelingt die Nitrirung durch Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. bei einer Temperatur von 40—50°. Man erhält auf diese Weise ein Mononitro-Product, welches zur Entfernung anhängender Nitrosäure mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und dann mit Wasserdämpfen überdestillirt wird.

Das  $\alpha$  Mononitrocymol  $C_{10}H_{13}(NO_2)$  bildet ein hellgelbes Liquidum von schwachem Cymolgeruch; es ist nicht unzersetzt flüchtig und hat bei 18° 1,0385 spec. Gew. Neben diesem Nitrocymol entsteht noch in kleiner Menge ein zweites, welches bei der Destillation mit Wasser in den harzigen Rückständen bleibt und daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Es krystallisirt in sternförmig gruppirtten Nadeln, welche bei 124.5° schmelzen und ist einer Stickstoffbestimmung zufolge ebenfalls Mononitrocymol ( $\beta$ ).

Das flüssige Mononitrocymol giebt bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure eine von der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure verschiedene Säure. Die erhaltene Säure  $C_8H_7(NO_2)O_2$  ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas mehr in heissem. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in kleinen Nadeln oder Blättchen. Sie sublimirt ohne zu schmelzen. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in feinen sternförmig gruppirtten Nadeln.

Hr. Landolph hat dann noch weiter einige Versuche mit dem Cymol, welches im Ptychotisoel enthalten ist und in reichlicher Menge durch fractionirte Destillation daraus gewonnen werden kann, angestellt. Dasselbe besitzt über Natrium destillirt, den Siedepunkt 174—176°; bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure giebt es hauptsächlich gewöhnliche Toluylsäure, bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Terephtalsäure, bei der letzteren Oxydation wurde ausserdem die Bildung von Essigsäure constatirt. Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. verwandelt das Ptychotis-Cymol in ein flüssiges Binitrocymol,

welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden kann. Es besitzt bei  $18.5^{\circ}$  1.206, bei  $21^{\circ}$  1.204 spec. Gew. Neben diesem Binitrocymol bildet sich noch in geringer Menge ein bei  $178$ — $180^{\circ}$  schmelzender Körper (vielleicht ein Trinitroderivat) und eine Nitrotoluylsäure, welche von der oben beschriebenen verschieden ist. Sie schmilzt bei  $183.5$ — $184.5^{\circ}$ , ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich, woraus sie in langen büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt; aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, werden kleine Nadeln erhalten. Höchst wahrscheinlich ist diese Säure mit einer von Abrens (Zeitschr. Chem. 1869. 202) erhaltenen, für welche der Schmelzpunkt  $190^{\circ}$  angegeben wird, identisch (Vergl. die folgende Abhandl.)

Die von Hrn. Landolph ausgeführten Versuche erschöpfen natürlich in keiner Weise den Gegenstand, sie werden jedoch von anderer Seite im hiesigen Laboratorium fortgeführt werden.

### 255. F. Fittica: Ueber die Identität der Cymole aus Campher, Ptychotis-Oel und Thymol, und über ein zweites Thiocymol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einigen Jahren stellte Carstanjen in indirecter Weise aus dem Thymol einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}$ , das Thymo-cymol mit dem Siedepunkte  $174^{\circ}$ — $175^{\circ}$  dar. Denselben Körper habe ich später in reichlicherer Menge durch Erwärmen von fünffach-Schwefelphosphor mit Thymol erhalten, so dass es mir möglich war, die Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf ihn zu studiren.

Die ersten Resultate dieser Untersuchung sind in einer Doctor-dissertation <sup>1)</sup> zusammengestellt. Damals glaubte ich auf Grund einiger Beobachtungen annehmen zu dürfen, dass das Thymo-cymol von dem Camphercymol verschieden sei; die Fortführung meiner Versuche hat mich in neuester Zeit zur Ueberzeugung gebracht, dass meine damals ausgesprochene Ansicht sehr wahrscheinlich eine irrige war.

Von den drei zur Untersuchung gezogenen Cymolen, dem aus Campher, Ptychotis-Oel und Thymol, zeigt das Letztere gegenüber den anderen beiden in seinem Verhalten zu Schwefelsäure eine Verschiedenheit, insofern es mit der concentrirten, aber nicht rauchenden Säure selbst beim Erwärmen keine schweflige Säure entbindet, während die anderen mit Schwefelsäure geschüttelt gewöhnlich schon in

<sup>1)</sup> Leipzig, 24. März 1873.