

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  $178\text{--}180^{\circ}$  schmelzender Körper (vielleicht ein Trinitroderivat) und eine Nitrotoluylsäure, welche von der oben beschriebenen verschieden ist. Sie schmilzt bei  $183.5\text{--}184.5^{\circ}$ , 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  $174^{\circ}\text{--}175^{\circ}$  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.

der Kälte die charakteristischen stechenden Dämpfe der schwefligen Säure geben. Es ist mir nun gelungen, aus dem Ptychotis-Oel, von welchem grössere Mengen durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Kekulé zur Verfügung standen, ein Cymol zu gewinnen, welches probehaltig ist, also ohne schweflige Säure zu entbinden sich in Schwefelsäure löst und den Siedepunkt  $175^{\circ}$  besitzt. Man erhält ein solches, wenn man die über Natrium rectificirten bei  $175^{\circ}$ — $180^{\circ}$  siedenden Bestandtheile des Ptychotis-Oels entweder mit einem verdünnten Gemisch von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure oder besser mit einer sehr dünnen Auflösung von übermangansaurem Kalium in Wasser theilweise oxydirt, und darauf, durch Fractioniren über Natrium bis zum constanten Siedepunkte  $175^{\circ}$  reinigt. Von diesem Cymol habe ich bei der Ausführung der hier angeführten Versuche Gebrauch gemacht.

Das angewendete Camphercymol verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Kekulé, der es, gleichfalls probehaltig, kürzlich durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Campher nach einem modificirten Verfahren dargestellt hatte.

Das zu den Versuchen dienende Thymo-cymol war nach der oben erwähnten Darstellungsmethode bereitet.

Was die Oxydationsprodukte der drei Cymole betrifft, so ist vom Camphercymol längst bekannt, dass es mittelst verdünnter Salpetersäure in Para-Toluylsäure vom Schmelzpunkte  $170^{\circ}$  und mittelst Chromsäure in Terephtalsäure übergeht. Landolph hat hier nachgewiesen, dass das Ptychotiscymol die gleichen Produkte liefert und mir war es in Leipzig gelungen, das Thymo-cymol in Para-Toluylsäure und Terephtalsäure überzuführen.

Bei der Oxydation mit starker rother Salpetersäure bildet sich aus allen drei Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Mononitrotoluylsäure. Während nun eine von Ahrens<sup>1)</sup> aus käuflichem Xylol dargestellte Mononitrosäure bei  $190^{\circ}$  schmolz, beobachtete Landolph den Schmelzpunkt seiner aus Ptychotiscymol erhaltenen Säure von der gleichen Zusammensetzung zu  $184.5^{\circ}$ , und ich fand, dass die reine, aus Thymo-cymol gewonnene Mononitrotoluylsäure bei  $189^{\circ}$ — $190^{\circ}$  flüssig wird. Um jeden Zweifel an der Identität dieser drei Säuren zu beseitigen, oxydirte ich alle drei Cymole nach einander bei gleichem Verfahren mittelst rother Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. Das Resultat ergab in allen Fällen: neben wenig gewöhnlicher Toluylsäure Mononitrotoluylsäure vom Schmelzpunkte  $189^{\circ}$  resp.  $189^{\circ}$ — $190^{\circ}$ .

Die von Landolph beschriebene Säure des Ptychotiscymols war demnach offenbar mit Toluylsäure noch etwas verunreinigt.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1860, S. 102.

Mit diesen Untersuchungen ist die Frage über die relative Stellung der Seitenketten in den drei Cymolen völlig erledigt; es ergibt sich, dass in allen Methyl und Propyl Para-Stellung einnehmen. Somit bleibt nur übrig zu entscheiden, ob in allen Cymolen dasselbe Propyl enthalten ist oder nicht, und es ist hierzu eine Vergleichung der das Propyl noch enthaltenden Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe nöthig.

Dergleichen Derivate sind bezüglich des Camphercymols vor geraumer Zeit von Fittig und Ferber, von Fittig, Köbrich und Tilke und kürzlich von Landolph dargestellt worden. Letzterer berichtet ausserdem über ein aus dem Ptychotis-cymol gewonnenes flüssiges, mit Dampf destillirbares Binitrosstitutionsprodukt. Ich hatte in Leipzig aus dem Thymo-cymol ein flüssiges Monobromderivat und ein ebenfalls flüssiges Mononitroderivat bekommen, mich aber erfolglos bemüht, ein krystallisirendes Trinitroprodukt zu bereiten, um es mit dem von Fittig dargestellten vergleichen zu können. Das von mir dargestellte Monobromthymocymol konnte deshalb mit dem von Landolph etwa zu gleicher Zeit erhaltenen nicht verglichen werden, weil es, ohne gleichzeitige Gegenwart von Jod nur durch Eintröpfeln von Brom in abgekühltes Cymol bereitet, einen schon unterhalb seines Siedepunkts sich zersetzenden Körper darstellt.

Die von Landolph dargestellten zwei isomeren Mononitroderivate<sup>1)</sup> schienen mir ganz besonders geeignete Derivate zur Erledigung der Frage über die Identität der Cymole.

Gelang es, die gleichen Produkte unter gleichen Bedingungen auch aus dem Ptychotis-Cymol und dem Thymocymol darzustellen, so war jeder Zweifel an der Identität dieser drei Cymole beseitigt.

Das flüssige Mononitrocamphercymol ist zwar mit Dampf destillirbar, kann aber nicht ohne Zersetzung für sich rectificirt werden. Mit Chromsäure oxydirt giebt es eine in heissem Wasser sowie in Alkohol lösliche Mononitrotoluylsäure, die ohne vorher zu schmelzen sublimirt werden kann.

Die feste Modification des Mononitrocymols krystallisirt aus Alkohol in weisslich aussehenden prismatischen Formen und schmilzt bei 124.5°. Sie wurde bis jetzt nicht oxydirt. Eine Stickstoffbestimmung ist von Landolph ausgeführt worden.

Beide Körper entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung von farbloser Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. in gewöhnlicher Temperatur auf Camphercymol. Man trennt sie durch Destillation mit Wasserdampf.

Um die gleichen Substanzen aus dem Ptychotis-cymol und dem Thymo-cymol zu erhalten, verfuhr ich genau nach der Landolph's-

<sup>1)</sup> Vergl. die vorige Mittheilung.

schen Vorschrift, und es gelang in der That, die gewünschten Resultate zu erzielen.

Aus dem Ptychotis-Cymol erhielt ich ein flüssiges Mononitrocymol, dessen Zusammensetzung durch eine vollständige Analyse festgestellt wurde, und ausserdem ein festes, krystallisirtes Mononitrocymol mit dem Schmelzpunkt  $124^{\circ}$ — $125^{\circ}$ . Von Letzterem wurde eine die Landolph'sche Stickstoffbestimmung ergänzende Verbrennung ausgeführt.

Aus dem Thymo-cymol entstanden die gleichen Produkte. Das feste Nitroderivat zeigte den Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  und lieferte bei der Verbrennung gut stimmende Zahlen.

Oxydirt wurde ausserdem die flüssige Modification des Mononitroptychotis-cymols, wodurch die von Landolph beschriebene, beim Erhitzen ohne Schmelzen sublimirende Säure entstand. — Ueber das Oxydationsprodukt des festen Mononitroderivates werde ich später berichten.

Ogleich durch obige Untersuchungen die Identität der in Rede stehenden Cymole wohl schon als bewiesen betrachtet werden kann, so habe ich nichtsdestoweniger bereits begonnen, auch die gebromten Kohlenwasserstoffe einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen und hoffe in Bälde darüber berichten zu können.

Ueber die cymolsulfosauren Salze liegen ältere Angaben vor, die nicht mit den kürzlich von mir gemachten Erfahrungen übereinstimmen. Delalande und Sieveking beobachteten, dass das in Blättchen gut krystallisirende cymolsulfosaure Baryum aus Römisch-Kümmelöl bei  $170^{\circ}$  3 Mol. Krystallwasser verliert. Fittig, Köbrich und Tilke<sup>1)</sup> fanden ebenso bei dem von ihnen in weissen Blättchen erhaltenen camphercymolsulfosauren Baryum 3 Mol. Krystallwasser, von welchen das Letzte erst beim Erhitzen auf  $180^{\circ}$  ausgetrieben wurde.

Dagegen verlieren die von mir kürzlich dargestellten Baryumsalze der Ptychotiscymolsulfosäure sowie die der Thymocymolsulfosäure 2 Mol. Krystallwasser bei  $140^{\circ}$ . Ueber die Temperatur von  $150^{\circ}$  hinaus erwärmt beginnt Zersetzung.

Die letzteren Versuche werde ich nächstens wiederholen; auch aus dem mir von Hrn. Prof. Kekulé gütigst zur Verfügung gestellten Camphercymol das sulfosaure Baryumsalz bereiten, und zweifle ich nicht, dadurch besser übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Neben dem Thymo-cymol hatte ich in Leipzig bei der Untersuchung der durch Erwärmen von fünffach-Schwefelphosphor mit Thymol entstehenden Produkte das Auftreten eines mercaptanartigen

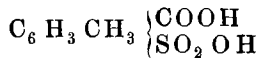
<sup>1)</sup> Ann. Chem. und Pharm. Bd. 145, S. 129.

Körpers beobachtet, der den Siedepunkt von  $133^{\circ}$ — $135^{\circ}$  zeigte, das spezifische Gewicht 0.989 besass und in einer Kältemischung bei  $-20^{\circ}$  nicht zum Erstarren zu bringen war. Er hatte einen eigenthümlich scharfen, jedoch keineswegs an die Mercaptane der Fettsäurereihe erinnernden Geruch und gab bei der Analyse gut stimmende Zahlen für die Formel  $C_{10}H_{14}S$ .

Zwei schon krystallisirende Metallverbindungen wurden daraus dargestellt, nämlich ein grünlich aussehendes Quecksilbersalz von rhombischer Krystallform und ein aus erkaltendem Alkohol in goldgelben Nadeln anschliessendes Bleimercaptid. Aus Beiden wurde die Formel abgeleitet.

Die Oxydation des Cymolmercaptans mittelst Salpetersäure gab eine Sulfotoluylsäure, die nicht in Wasser, wohl aber schwierig in Alkohol löslich war und aus diesem in gelblich gefärbten Nadeln krystallisirte. Aus der nur in geringer Quantität erhaltenen Säure gelang es mir nicht, ein Kalium-, ein Natrium- oder ein Baryumsalz zu bereiten.

In alkoholischer Lösung mit gebrannter Magnesia gekocht lieferte sie jedoch eine in rhombisch aussehenden Formen anschliessende Magnesiumverbindung, die zur Aufstellung der Formel



für die Säure führte. Letztere schmolz bei  $190^{\circ}$ .

Nun hat bekanntlich Flesch im hiesigen Laboratorium aus den Rückständen des mit fünffach-Schwefelphosphor behufs der Cymolgewinnung behandelten Camphers ein Thiocymol erhalten<sup>1)</sup>, dessen Untersuchung in dieselbe Zeit mit derjenigen meines Körpers fällt, deren Resultate mir aber damals nicht bekannt sein konnten.

Dasselbe Flesch'sche Thiocymol erhielt Hr. Roderburg in neuester Zeit synthetisch aus der Camphercymolsulfosäure<sup>2)</sup>. Es schien mir von Interesse, den von mir untersuchten Körper mit dem Flesch'schen Präparat zu vergleichen. Die Siedepunkte beider Verbindungen differiren nicht viel, da die Letztere bei  $235^{\circ}$ — $236^{\circ}$ , die erstere bei  $233^{\circ}$ — $235^{\circ}$  sich im Dampf verwandelt. Leider hat Flesch meistens andere Salze dargestellt als ich, und das Magnesiumsalz, in das ich die Sulfotoluylsäure überführte, hat er nicht bereitet. Neuere vergleichende Versuche und besonders 2 Reactionen, die sich auf die Darstellung des Quecksilber- und Silbermercaptids beziehen, lassen kaum einen Zweifel darüber, dass die beiden in Rede stehenden Thiocymole nicht identisch sondern nur isomer sind.

Bestätigt sich diese Isomerie und wird ausserdem die Identität

<sup>1)</sup> Berl. Ber. VI, S. 478.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. VI, S. 669.

der drei Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{14}$  durch die noch auszuführenden Untersuchungen weiter bewiesen, so wird sich daraus, mit Berücksichtigung des Umstandes, dass das von Kekulé und Fleischer, sowie von Roderburg<sup>1)</sup> in neuester Zeit erhaltene Oxycymol identisch mit dem früher von Pott dargestellten zu betrachten ist — folgendes interessantes Resumé ergeben:

Das Camphercymol, das Cymol aus dem Oel der Samen von Ptychotis, sowie das Thymo-cymol sind unter sich identisch; es sind Benzole mit den Seitenketten Methyl und demselben Propyl in der Parastellung.

Es giebt 2 denselben zugehörige Phenole; das eine ist das von Pott, sowie von Kekulé und Fleischer und von Roderburg erhaltene flüssige Cymophenol, das andere das im Thymianöl und dem Ptychotis-Oel natürlich vorkommende krystallinische Thymol.

Den beiden Oxyderivaten entsprechen zwei isomere Schwefelverbindungen, von welchen das eine das Fleisch'sche Thiocymol, das andere der von mir erhaltene Körper ist.

Eine ausführlichere Untersuchung über den Letzteren behalte ich mir vor.

### 256. Aug. Kekulé: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenolparasulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

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

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Barbaglia<sup>2)</sup> die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf phenolparasulfonsaures Kali zu untersuchen begonnen. Ich habe es für geeignet gehalten, diesen Gegenstand etwas weiter zu verfolgen; zunächst weil es mir von Interesse schien, die Zusammensetzung des bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Parasulfat direct entstehenden Productes, aus welchem die Chlorphenolphosphorsäure entstanden war, zu ermitteln; dann aber auch, weil ich es für wichtig hielt, die Identität des bei dieser Reaktion entstehenden Bichlorbenzols mit dem gewöhnlichen Bichlorbenzol endgültig festzustellen; und endlich weil ich hoffte durch Zersetzung der Chlorphenolphosphorsäure ein Monochlorphenol zu erhalten, dessen Vergleich mit den jetzt bekannten Monochlorphenolen für die in neuerer Zeit vielfach discutirte Ortsfrage nicht ohne Bedeutung ist.

Die Resultate der in Gemeinschaft mit D. Gibertini angestell-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. VI, S. 669.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 1872, 875.