

Alizarin mit einem Tropfen Carbonsäure in Kalilauge kochend löse und vom Alizarin kalt abfiltrire. Eine derartige Lösung hat sich, leicht bedeckt, seit März gut gehalten, während eine Lösung ohne Carbonsäure nach einigen Wochen zersetzt war. Die Reaction ist schärfer, wenn man zuerst mit Säure übersättigt und dann mit Lauge rückwärts titirt. Sobald die gelbe Farbe in Rosa übergeht, ist die Säure abgestumpft; die kleinste Spur Alkali genügt hiezu.

Neutralisirt man eine alkalische Lösung mit Säure, so fällt es nicht so scharf in die Augen; besonders stören Spuren von Kalk, Thonerde u. s. w.

Tropft man eine Lösung von Alizarin in destillirtem Wasser in Brunnenwasser und erwärmt, so färbt sich das Wasser roth, ein Beweis, dass es alkalisch ist, und es lässt sich auch der Alkaligehalt des Wassers hiermit bestimmen, ohne dass man nöthig hätte, es einzudampfen.

Tränkt man Papierstreifen mit einer alkoholischen Alizarinlösung einerseits und mit der oben beschriebenen neutralen Alizarinlösung andererseits, so hat man einen Ersatz für rothes und blaues Lakmuspapier.

Leichlingen. den 2. October 1870.

### 331. F. Beilstein und A. Kupffer: Mittheilungen.

(Eingegangen am 9. October)

#### I. Ueber Cymole.

Gelegentlich einiger Versuche mit Cymol verglichen wir die Eigenschaften des aus verschiedenem Material bereiteten Kohlenwasserstoffes. Trotz der Versuche von Fittig, Köbrich und Jilke<sup>1)</sup>, welche eine Identität des Campher-Cymols mit dem aus Römisch-Kümmelöl höchst wahrscheinlich machen, sind wiederholt Zweifel dagegen laut geworden; es war eben Fittig und seinen Schülern nicht gelungen, absolut reine Körper abzuschneiden.

1. Kümmelöl-Cymol. Das Kümmelöl wurde in bekannter Weise durch schmelzendes Kali zersetzt, das rohe Cymol mit conc. Schwefelsäure, welcher ein Viertel des Volums Wasser zugesetzt war, geschüttelt. Dadurch wird das im Cymol enthaltene Terpen polymerisirt und bleibt beim Destilliren im Rückstand. Man wiederholt die Behandlung mit Schwefelsäure, zuletzt unter Anwendung von concentrirter Säure und Abkühlen, bis keine Einwirkung mehr erfolgt.

Das Cymol siedet bei 175<sup>o</sup>, spec. Gew. = 0.8708 bei 0<sup>o</sup>, 0.8572 bei 20.2<sup>o</sup>.

<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. 145, 129.

Das Terpen im Kümmelöl ist der Grund, warum frühere Beobachter übereinstimmend angaben, dass es schwieriger krystallisirte Derivate liefere, als das Campher-Cymol. Das Terpen im Kümmelöl ist bereits von Warren<sup>1)</sup> beobachtet worden und dann auch von Fittig. Die Thatsache ist aber so in Vergessenheit gerathen, dass sie zur vermeintlichen Ueberführung des Cymols in Terpen dienen konnte<sup>2)</sup>.

2. Campher-Cymol wurde nach Pott bereitet und zur Reinigung erst mit Natronlauge, dann aber wiederholt mit kleinen Mengen Vitriolöl, unter Abkühlung, geschüttelt. Dadurch entzieht man den in Cymol gelösten Campher und kürzt das von Kekulé und Dittmar befolgte Fractioniren sehr erheblich ab.

Sdpkt.: 175°. Spec. Gew. = 0.8732 (0°).

Ein vergleichendes Studium des Verhaltens beider Cymole ergab eine völlige Uebereinstimmung beider. Namentlich zeigte sich dies sehr schlagend an den Sulfosäuren. Wir bezeichnen im Folgenden die Derivate des Kümmelöl-Cymols mit  $\alpha$  und diejenigen des Campher-cymols mit  $b$ .

3. Cymol-Sulfosäure. Barytsalz.  $\alpha$ : Glänzende Blättchen, enthält 3 Mol. Krystallwasser,  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ , das nicht im Exsiccator entweicht. 100 Theile  $H_2O$  lösen bei 16.2° 2.503 Theile; 100 Thle. Alkohol (90 pCt.) lösen bei 17.5° 5.3 Thle.

$b$ -Salz:  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ . Glänzende Blättchen, das Krystallwasser entweicht erst über 100°. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei 16.8° 2.599 Thle.; 100 Thle. Alkohol (90 pCt.) lösen bei 17.5° 5.46 Thle.

Bleisalze.  $\alpha = (C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O$ : Glänzende Blättchen, verliert kein Krystallwasser über Schwefelsäure. Die wässrige Lösung zersetzt sich etwas beim Abdampfen. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei 16° 1.34 Thle.

$b$ -Salz: Ganz ebenso. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei 16° 1.94 Thle.

Kalksalze.  $\alpha = (C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$ . Beim langsamen Erkalten einer nicht zu concentrirten Lösung scheiden sich prächtige, grosse, glasglänzende Tafeln ab. Erfolgt die Krystallisation nicht sofort in dieser Weise, so löse man das ausgeschiedene Salz in nicht zu wenig warmem Wasser und lasse langsam erkalten. Das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator. Das Salz ist viel leichter löslich, als das Barytsalz: sein auffallendes Krystallisationsvermögen lässt es aber besonders geeignet erscheinen zur Charakterisirung der Cymolschwefelsäure.

Nach M. Jerofejew's eingehenden Messungen ist die Krystallform des Salzes monoklin:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1865, 667.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 1872, 439 u. 730.

$$a : b : c = 1.373958 : 1 : 1.124195.$$

$$\gamma = 95^{\circ} 13' 17''.$$

*b*-Salz: In Zusammensetzung, Krystallform und Löslichkeit durchaus mit dem *a*-Salz übereinstimmend.

## II. Ueber Wermuthöl.

Nach Leblanc's mehrfach bestätigter Angabe besteht der Haupttheil des ätherischen Oeles von *Artemisia Absinthium* L. aus einem flüssigen, bei  $204^{\circ}$  siedenden Isomeren des Camphers. Gladstone<sup>1)</sup> fand darin ausserdem einen Kohlenwasserstoff und ein tiefblaues Oel, das er als identisch mit dem blauen Körper aus Kamillen- und Schafgarbenöl betrachtete.

Beim Rectificiren des käuflichen Wermuthöles erhielten wir: 1) ein Terpen unter  $160^{\circ}$  siedend, 2) Absinthol  $C_{10}H_{16}O$ , Siedepunkt =  $195^{\circ}$ , und 3) ein tiefblaues Oel, zwischen  $270$ — $300^{\circ}$  siedend, völlig übereinstimmend mit dem blauen Kamillenöl, wie es von Kachler<sup>2)</sup> untersucht worden ist. Dieser mit dem blauen Destillationsprodukte des Galbanum-Harzes übereinstimmende Körper ist ein Gemenge von einem Terpen und einem Polymeren des Camphers (Kachler).

Das Absinthol konnten wir nicht von einer mit der Formel  $C_{10}H_{16}O$  genau übereinstimmenden Reinheit erhalten: durch blosser Destillation war offenbar eine anhaftende Beimengung nicht zu entfernen. Die Zersetzungen des Absinthols lassen aber keinen Zweifel an der Richtigkeit der Formel, welche überdies von Cahours, Gladstone<sup>3)</sup> und Schwanert<sup>4)</sup> bestätigt worden ist.

Das Absinthol weicht in seinem Verhalten vom isomeren Campher sehr ab. Mit Salpetersäure liefert es keine Camphersäure; mit Kali geschmolzen entsteht viel Harz, aber keine Säure; mit Natrium und Kohlensäure konnte keine Camphercarbonsäure (Baubigny) erhalten werden. Dagegen liefert es mit Schwefelphosphor leicht eine ansehnliche Menge Cymol, welches völlig identisch ist mit dem oben beschriebenen.

Siedepunkt des Wermuthöl-Cymols =  $175^{\circ}$ , spec. Gew. = 0.8707 (bei  $0^{\circ}$ ).

Sulfosäure. Barytsalz  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ : Glänzende Schuppen, das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator. 100 Theile  $H_2O$  lösen bei  $15.8^{\circ}$  2.877 Theile Salz.

Bleisalz  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O$  und

<sup>1)</sup> Jahresb. 1863, 549.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 1871, 36.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 25, 725.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 128, 110.

Kalksalz  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$ : In Krystallform und Löslichkeit völlig übereinstimmend mit den früher beschriebenen Salzen.

Diese Versuche lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass auch Cymole anderer Abkunft mit dem obigen übereinstimmen, so das Cymol aus dem Oele des Wasserschierlings (Trapp), aus dem Oele von Ptychotis ajowan (Hugo Müller) und aus Terpentinöl. Deville<sup>1)</sup> liess feuchte Kohlensäure bei Dunkelrothgluth auf Terpentinöl einwirken und erhielt Cymol. C. G. Williams<sup>2)</sup> behandelte Terpentinöl mit Brom und dann mit Natrium und gelangte so ebenfalls zum Cymol. Barbier, Oppenheim und Kekulé, die sich gleichfalls mit der Umwandlung des Terpentinöls in Cymol beschäftigten, führen diese älteren Versuche in ihren Abhandlungen nicht an. Oppenheim's Angabe über das Barytsalz seiner Sulfo-cymolsäure stimmt mit unseren Beobachtungen völlig überein<sup>3)</sup>.

### III. Ueber Cuminsäure.

Man verarbeitet das Römisch-Kümmelöl zweckmässig in der Weise, dass man es durch einen Scheidetrichter tropfenweise zu geschmolzenem Aetzkali fliessen lässt, das sich in einem eisernen Topfe befindet, wie solche zur Ammoniakbereitung benutzt werden. In den Deckel dieses Topfes fügt man eine Würtz'sche Siederöhre und verbindet das seitliche Rohr mit einem Kühler. In den langen Schenkel der Würtz'schen Röhre kommt der Scheidetrichter. Ist die Wasserstoffentwicklung beendet, so giesst man Wasser in den Topf und destillirt das Cymol ab. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure gefällt und das Filtrat weggegossen; denn die Cuminsäure ist in kaltem Wasser äusserst wenig löslich. Durch Binden an Kalk und Fällen des Kalksalzes mit Salzsäure erhält man die Säure leicht rein. Schmelzpunkt =  $114^{\circ}$  ( $115^{\circ}$  Gerhardt).

Barytsalz  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$ : Perlmutterglänzende, tafelförmige Blättchen, verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $20.5^{\circ}$  0.996 Thle. wasserfreies Salz.

Kalksalz  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$ : Halbkugelförmig gruppirte Krystallbüschel seidenglänzender Nadeln, verwittert sehr leicht an der Luft, hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure nur  $3H_2O$ .

100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $20.5^{\circ}$  0.810 Thle. wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Mg + 6H_2O$ : Perlmutterglänzende, dünne, tafelförmige Blättchen, verliert kein Wasser über Schwefelsäure.

100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $20.5^{\circ}$  0.825 Thle. wasserfreies Salz.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. 75, 66.

<sup>2)</sup> Jahresber. f. 1860, 495.

<sup>3)</sup> Vergl. auch Wright, diese Ber. 1873, 455; Fittica das. S. 938.