

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.64 pCt.	71.69 pCt.
H	7.17 -	7.26 -
Cl	21.20 -	

Die Ausbeute wurde durch Bildung von harzartigen Körpern sehr beeinträchtigt. Der Versuch, analog der Bildung des Tolans, vom Hydrocuminoïnchlorid, durch Abspaltung von Salzsäure mittelst Kali zu einem entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Cūminreihe zu gelangen, führte zu einem bei 68° C. schmelzenden Körper, zu dessen Untersuchung indessen das Material nicht ausreichte.

Hydrocuminoïn mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, verflüssigte sich zu einem braunen Oele, das auf Zusatz von Wasser zu einer dicken Masse erstarrte, aus der durch Auflösen in verdünntem Alkohol ein in Nadeln krystallisirender Körper erhalten wurde, dessen Schmelzpunkt bei 138° C. lag. Die Analyse gab Zahlen, die auf die Bildung von Cuminoïn schliessen liessen. Die Formel $C_{20}H_{24}O_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	75.38 pCt.	75.20
H	7.85 -	8.05
O	16.75 -	—

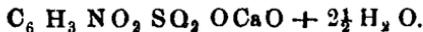
Der krystallinische Körper tritt nur in sehr geringer Menge auf und konnte wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden. Andere Versuche, das Cuminoïn durch Einwirkung von Cyankalium auf Cuminol, oder von Kali auf den mit Blausäure versetzten Aldehyd zu erhalten, waren erfolglos.

16. K. Stuckenberg: Ueber Paranitroorthosulphphenol.

(Eingegangen am 17. Jan.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Ber. VI, 395) bemerkt Post, dass er durch Nitrirung von Orthosulphphenolkalium eine Säure erhalten habe, welche mit der durch Sulfurirung von Paranitrophenol von ihm erhaltenen identisch zu sein scheinete. Auf Veranlassung des genannten Herrn übernahm ich es, diese Versuche auszuführen. — Eine concentrirte wässrige Lösung des reinen, vollständig verwitterten Kaliumsalzes von Orthosulphphenol versetzte ich mit der berechneten Menge einer auf ihr fünffaches Vol. verdünnten Salpetersäure vom spec. Gew. 1.35 und liess das Gemisch mehrere Stunden in der Kälte stehen, worauf eine schwache Rothfärbung das Ende der Reaction anzeigte. (Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Einwirkung beschleunigt; steigert man indessen die Temperatur, so tritt sehr bald eine starke Zersetzung ein, selbst wenn man durch Kaliumhydroxyd neutralisirt hat, und man erhält einen dunkelrothen

fast schwarzen, mit vielen Krystallen durchsetzten Theer, welchen man durch Pressen nicht von jenen trennen kann.) Das entstandene Nitroorthosulfphenolkalium führte ich durch genauen Zusatz von verd. HCl in das saure Kaliumsalz über, kochte dieses in stark verdünnter Lösung mit Thierkohle und wandelte es endlich nach der Neutralisirung mit Ammonhydroxyd durch Zusatz von Chlorcalcium in das sehr beständige, höchst charakteristische Calciumsalz um, welches ich beim Eindampfen in weichen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten gelben Nadeln erhielt. Die grosse Löslichkeit dieses Salzes in kochendem, sowie seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser ermöglichen ein schnelles Umkrystallisiren und dadurch die baldige Reinerhaltung. Ein Haupterforderniss ist die völlige Reinigung des sauren Kaliumsalzes durch Thierkohle, da sonst die Zersetzungsprodukte die Darstellung eines zur Analyse tauglichen Calciumsalzes bedeutend erschweren. So lange dieselben vorhanden sind, ertheilen sie den Lösungen eine schmutzig dunkelgrüne Farbe. Die Formel des Calciumsalzes ist.



Beim Erhitzen auf 170° wird es ziegelroth, es hat bei dieser Temperatur schon zwei Mol. Wasser verloren; bei 200° verliert es sein Krystallwasser vollständig, bei 240° tritt starke Verkohlung ein. (Analyse: Ber. 14.90 pCt. H₂O; gef. 14.54 pCt. H₂O. Wasserfreies Salz: Theorie 15.56 pCt. Ca, Versuch 15.57 pCt. Ca. Wasserhaltiges Salz: Theorie 13.24 pCt. Ca, Versuch 13.37 pCt. Ca.) — Die Lösungen des Salzes färben stark gelb.

Durch Füllen mit Chlorbarium erhielt ich aus dem mit Ammonhydroxyd neutralisirten sauren Kaliumsalze das in Wasser fast unlösliche Bariumsalz als einen feinkrystallinischen, aus gelben Nadelchen bestehenden Niederschlag. Um es zu reinigen, muss man es in verdünnter Essigsäure lösen und mit Ammonhydroxyd wieder ausfällen. Es ist in Ammonacetat etwas löslich, daher wird es aus warmen und aus stark essigsäuren Lösungen nicht sofort durch Ammonhydroxyd niedergeschlagen, sondern erst nach einiger Zeit in etwas derberen Krytallen. Unter dem Mikroskope stellt es citronengelbe (monokline?) Säulen dar, welche im polarisirten Lichte die Farben von citronengelb bis bläulichgrün durchlaufen. (Analyse. Ber. 9.23 pCt. H₂O, 38.70 pCt. Ba; gef. 9.24 und 9.22 pCt. H₂O, 38.41 pCt. Ba.) — Wasserfrei wird das Salz bei 155–160°. Die Formel ist:



Ein hellgelbes, äusserst feinkrystallinisches Bleisalz fällt aus dem in fast farblosen Blättchen krystallisirenden sauren Kaliumsalze von Nitroorthosulfphenol nach der Neutralisirung mit NH₄OH auf Zusatz von Bleiacetat. Ueberschüssiges Ammonhydroxyd erzeugt ein rothes, wahrscheinlich basisches Bleisalz.

Vergleichen wir die eben beschriebenen Salze der durch Nitrirung von Orthosulphphenol erhaltenen Nitrophenolsulfisäure mit den entsprechenden Salzen der durch Sulfurirung von Paranitrophenol von Post (diese Ber. V, 852) erhaltenen Säure von derselben empirischen Zusammensetzung, so sehen wir sofort, dass wir es auch mit zwei vollkommen identischen Säuren hier zu thun haben, dass also bei der Nitrirung von Orthosulphphenol der Wasserstoff der sogenannten Parastelle durch die Nitrogruppe vertreten worden ist, während umgekehrt bei der Sulfurirung von Paranitrophenol die Sulfigruppe den Wasserstoff der sog. Orthostelle verdrängt hat, welche Thatsachen ja auch mit den von Hübner (diese Ber. VIII, 873) aufgestellten Gesetzmässigkeiten in Einklang stehen. — Meine Angaben weichen nur in zwei Punkten von denen Post's ab. Das von mir erhalten Bariumsalz hat 2 Mol. Krystallwasser, während das von Post dargestellte Barium-Salz nur ein Mol. H_2O haben soll; ich habe indessen nirgends eine Angabe über die Temperatur, bei der das Krystallwasser entweichen soll, gefunden. Ferner verliert nach Post das Calciumsalz von Nitrosulphphenol sein Krystallwasser erst bei 270° , während ich eine Temperatur von 240° schon zu hoch fand.

Ich erlaube mir kein Urtheil darüber, ob bei der Nitrirung von Orthosulphphenolkalium auch noch ein Orthonitroorthosulphphenol nebenbei entstanden ist, was der Theorie nach möglich erscheint; jedenfalls kann sich dieses nur in geringer Menge gebildet haben.

In den Laugen des Calciumsalzes ist noch ein rothes, in kaltem Wasser sehr leicht lösliches Salz enthalten, welches ich bis jetzt nicht gut krystallisirt bekommen konnte.

17. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Kenntniss der Bestandtheile des Buchenholztheerkreosots.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCVIII.)

Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.

Die um 220° siedende Fraction der sauren Oele des Buchenholztheerkreosots besteht vornehmlich aus zwei verschiedenen Verbindungen, aus Kreosol und Phlorol. Wenn man 1 Vol. des obigen Oeles in 1 Vol. Aether löst und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Vol. einer gesättigten alkoholischen Kalilösung hinzufügt, so scheidet sich der grösste Theil des Kreosols als festes Kaliumsalz aus und in der Mutterlauge bleibt die Kaliumverbindung des Phlorols gemischt mit Kreosolkalium zurück.

Wir haben uns seit längerer Zeit damit beschäftigt, die Beziehungen des Kreosols und Phlorols zu anderen Verbindungen von bekannter Constitution näher festzustellen.