

welches bei 220–221° (im Dampf) siedet und das spec. Gew. 0.9935 (0°) besitzt.

Mit Säuren werden schön krystallisirte Salze erhalten.

$C_8 H_9 NH_2 \cdot HCl$ krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln.

$C_8 H_9 NH_2 \cdot HNO_3$ krystallisirt in langen, weissen, perlmutterglänzenden Nadeln. 100 Th. Wasser lösen bei 13° 4.66 Th. Salz.

Das schwefelsaure Salz $(C_8 H_9 NH_2)_2 H_2 SO_4 + H_2 O$ krystallisirt in langen, weissen Nadeln.

Die Acetylverbindung $C_8 H_9 NH(C_2 H_3 O)$, welche beim Erwärmen des Xylidins mit Essigsäure erhalten wird, krystallisirt aus Weingeist in grossen, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 144.5°.

Nach der Analogie mit dem entsprechend dargestellten Bromxylole zu urtheilen, besitzt das erhaltene Xylidin die Constitution 1:3:5. Uebrigens muss die nähere Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

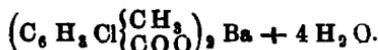
St. Petersburg, Juni 1877.

322. E. v. Gerichten: Ueber einige Cymolderivate.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 29. Juni.)

Bei einer umfassenderen Untersuchung der Halogensubstitution in Kern und Seitenketten des Cymols wurde zunächst die directe Darstellung der Chloreymole $C_8 H_7 Cl \begin{matrix} C H_3 \\ C_3 H_7 \end{matrix}$ versucht. Die Bildung eines der beiden möglichen Chloreymole erfolgt leicht bei Einwirkung von Chlor auf mit etwas Jod versetztes, gut gekühltes Cymol (Camphercymol)¹⁾, Destillation der Reaktionsmasse mit Wasserdämpfen und öfteres Fractioniren gab ein Chloreymol als fast geruchlose, zwischen 208–211° siedende (Quecksilbersäule halb im Dampf) wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.014 bei 14° C. Bei Oxydation dieses Chloreymols mit verdünnter Salpetersäure bilden sich grosse Blätter einer Chlortoluylsäure, deren Schmelzpunkt nach dem Reinigen genau bei 194–195° liegt. Dass hier kein Gemenge zweier Säuren resp. zweier Chloreymole vorlag, konnte mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Die ganze erhaltene Säuremenge wurde in das Bariumsalz übergeführt. Letzteres fällt aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten in schönen Nadeln aus von der Formel



¹⁾ Bezogen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Die daraus dargestellte Säure zeigte den Schmelzpunkt 194° . Beim Erkalten der weiter concentrirten Mutterlauge krystallisirte das Bariumsalz derselben Chlortoluylsäure, deren Schmelzpunkt wieder zu 194° gefunden wurde. Aus der Mutterlauge wurde noch eine geringe Menge der Chlortoluylsäure mit Salzsäure abgeschieden aus dem Reste der noch in Lösung gebliebenen Bariumsalzmenge; auch diese zeigte genau den bei den ersten Portionen der Säure gefundenen Schmelzpunkt. Ich hatte es also mit einer einheitlichen Säure resp. mit einem Chlorcymol zu thun. — Diese Chlortoluylsäure ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol. Ihr Calciumsalz, warzenförmige Krystalldrüsen, hat die Formel $(C_6H_3Cl \begin{smallmatrix} CH_3 \\ COO \end{smallmatrix})_2Ca + 3H_2O$. Kekulé und A. Fleischer¹⁾ haben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol ein Chlorcymol erhalten, das bei 214° siedet und welches eine Chlortoluylsäure vom Schmelzp. $184—186^{\circ}$ gab. Dieses Chlorcymol musste also das Isomere des direct erhaltenen sein und in dieser Voraussetzung untersuchte ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das isomere Oxycymol, das Thymol ($\frac{1}{4}$ Mol. Thymol auf 1 Mol. Pentachlorid). Da mir aber momentan zu wenig Thymol (ca. 25 Gr.) zu Gebote stand, konnte ich den Siedepunkt des Productes der sehr glatt verlaufenden Reaction nicht genau bestimmen. Oxydation des letzteren gab aber eine Chlortoluylsäure, deren Bariumsalz ganz wie das Bariumsalz der bei 194 bis 195° schmelzenden Chlortoluylsäure, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser war, sich auch ganz, wie jenes, in schönen Nadeln aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung beim Erkalten ausschied, aber der Schmelzpunkt der Säure lag nach mehreren Bestimmungen bei $120—121^{\circ}C$. Ich werde die Salze dieser Säure genauer untersuchen und darauf ausgehen, bei Anwendung grösserer Mengen Thymol den Schmelzpunkt des entsprechenden Chlorcymols genau zu bestimmen. Carstanjen²⁾ hat bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thymol ein unreines Chlorcymol erhalten, welches, mit metallischem Natrium behandelt, Cymol gab. Das Chlorcymol selber wurde nicht weiter gereinigt und untersucht, da für Carstanjen damals zunächst nur der Nachweis von Cymol aus Thymol hauptsächliche Bedeutung hatte. — Beim Schmelzen der Chlortoluylsäure (Schmelzp. $194—195^{\circ}$) mit Kalihydrat wurde eine Oxytoluylsäure erhalten, die sich mit Eisenchlorid intensiv violett färbt. Mit ihr und ihren Salzen bin ich noch beschäftigt. Zu erwarten war eine der beiden Oxyparatoluylsäuren von Fleisch³⁾ und Fittica⁴⁾. Beide

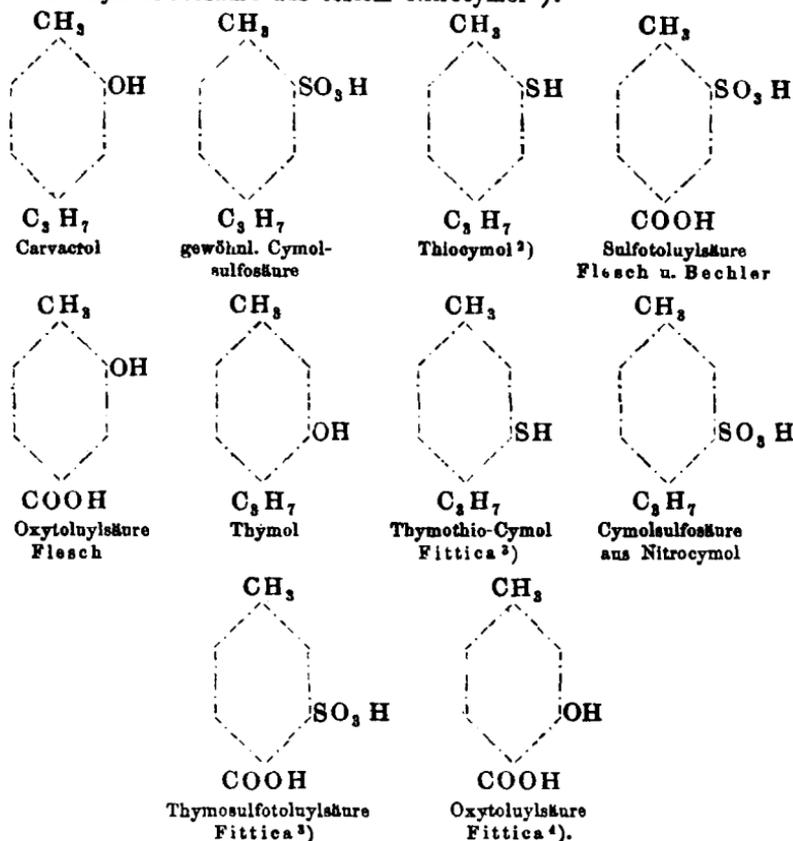
1) Diese Berichte VI, 1090.

2) Journ. f. pr. Ch. (N. F.) 8, 61.

3) Diese Berichte VI, 481.

4) Diese Berichte VII, 928.

gaben aber keine Eisenchloridreaction. Wenn mein Chloreymol isomer war mit dem von Kekulé und A. Fleischer, so musste ich die Fittica'sche Oxytoluylsäure (Schmelzp. 183—184°), aus der direct aus Cymol entstehenden Nitrotoluylsäure (Schmelzp. 190°) dargestellt, erhalten. Es wurde nun weiter versucht, die Fittica'sche Oxytoluylsäure auf anderem Wege darzustellen, und zwar mit Hilfe der isomeren Cymolsulfosäure aus festem Nitrocymol¹⁾:



Aus Camphercymol wurde zunächst nach Fittica'scher Vorschrift festes Nitrocymol dargestellt und dieses durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt der schneeweissen Nadeln lag genau bei 124.5° (nach dem Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse erst nach wochenlangem Stehen). Die Analyse gab gut

¹⁾ Fittica, diese Berichte VII, 1860.

²⁾ Flesch a. a. O. Boderburg, diese Berichte VI, 669. Bechler, Journ. f. pr. Ch. 8, 174.

³⁾ Ann. Ch. u. Ph. 172, 327.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 928.

stimmende Zahlen. Dieses Nitrocymol wurde allmählig in chemisch-reine, bis 50° erwärmte Schwefelsäure (spec. Gew. 1.824) eingetragen. Es wird sehr rasch und leicht ohne irgendwie heftige Reaction gelöst und beim Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser scheiden sich weisse Flocken aus (ca. 30—40 pCt. des angewandten Nitrocymols). Letztere, die vermeintliche Cymolsulfosäure, wurden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie zeigten den constanten Schmelzpunkt 177—178°, waren vollständig schwefelfrei und gaben bei der Analyse Zahlen, welche genau auf die *p*-Toluylsäure passen. Die Analyse des Bariumsalzes überzeugte mich von der Identität der so erhaltenen Säure mit *p*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 177—178°). Diese Reaction wurde zu wiederholten Malen mit demselben Resultate ausgeführt. Dabei liegt aber nicht eine einfache Oxydation der Propylgruppe mit Hilfe der Nitrogruppe vor, sondern die Reaction ist eine viel complicirtere. Im Filtrate von der *p*-Toluylsäure bemerkt man nach einiger Zeit einen intensiven Geruch nach Zimmtöl. Die Flüssigkeit wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt und durch Ausschütteln mit Aether lassen sich zwei Körper isoliren, mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin. — Nach derselben Methode, nach welcher das Chlorcymol aus Cymol dargestellt wird, erhält man auch ein zwischen 240—244° siedendes Dichlorcymol, Dieses und die entsprechende Dichlortoluylsäure, ebenso wie die Oxytoluylsäure aus Bromtoluylsäure werden weiter untersucht. Diese Arbeit soll ausführlicher an anderen Orte gegeben werden.

Erlangen, im Juni 1877.

323. G. Rehs: Ueber Phenanthrol.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Gräbe¹⁾ giebt an, dass er beim Schmelzen von Phenanthrenmonosulfosäure mit Kali einen in Nadeln krystallisirenden Körper erhalten habe, der sich wie ein Phenol verhält.

Auf Hrn. Gräbe's Anregung habe ich die Untersuchung dieses Körpers unternommen, den ich mit dem Namen Phenanthrol bezeichnen will.

Die zur Darstellung von Phenanthrol erforderliche Sulfosäure wurde nach einer von Gräbe's Verfahren etwas abweichenden Methode erzeugt, nämlich durch Behandeln von Phenanthren mit der berechneten Menge Pyroschwefelsäure, die vorher mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure stark verdünnt war. Die Reaction voll-

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 167, 152.