

Das Natriumsalz,  $C_8H_8 \cdot OH \cdot SO_3Na$ , krystallisirt, ebenfalls wasserfrei, in sehr schönen, langen flachen Prismen oder, bei schnellerer Ausscheidung, in kleinen Krystallblättern, die dann meistens zu grossen, halbkugelförmigen Gruppen vereinigt sind.

Das Kupfersalz und das sehr leicht lösliche Zinksalz der Orthoxylenolschwefelsäure sind ebenfalls sehr gut krystallisirbar.

Mit Eisenchlorid geben die Salze aller beschriebenen Xylenolsulfonsäuren eine intensiv violettblaue Färbung.

Durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd werden alle Xylenole oxydirt. Es entstehen Oxytoluylsäuren und Oxyptalsäuren, die sich durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen lassen. Ueber die Constitution und die Eigenschaften dieser Säuren werde ich binnen Kurzem berichten können.

#### 4. Aug. Reuter: Ueber das Pseudocumenol und über die Constitution der Pseudocumolsulfonsäure, des Durols u. s. w.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Rostock.)

(Eingegangen am 29. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In genau derselben Weise, wie nach der vorhergehenden Mittheilung die verschiedenen Xylenole gewonnen wurden, habe ich aus dem Kaliumsalz der Pseudocumolsulfonsäure das entsprechende Hydroxylderivat, das Pseudocumenol, dargestellt.

Bei anhaltendem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd tritt auch hier die Oxydation zunächst einer Methylgruppe des Phenols ein, so dass eine Oxyxylylsäure entsteht. Die Constitution dieser Oxyssäure liess sich dadurch ermitteln, dass dieselbe zu einem der nunmehr ihrer Constitution nach bekannten Xylenole in Beziehung gesetzt wurde.

Aus der Pseudocumolsulfonsäure, über welche damit ebenfalls Aufschluss gegeben war, liess sich dann die entsprechende Trimethylmonocarbonsäure darstellen und mit der Cumylsäure aus Durol vergleichen, so dass auch auf die Constitution des letzteren weiter geschlossen werden konnte.

Das Pseudocumenol,  $C_9H_{11} \cdot OH$ , lässt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigen und erstarrt grösstentheils schon im Kühlrohr zu einer weissen, krystallinischen, phenolartig riechenden Masse. Für sich nochmals destillirt, fällt es die Vorlage als lockere, aus feinen, biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse.

Es schmilzt, wie das Mesitol, bei  $69^\circ$ , siedet aber erst bei  $240^\circ$ . In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt.

Monobrompseudocumenol,  $C_9H_{10}Br \cdot OH$ , entsteht durch vorsichtiges Bromiren des Phenols in essigsaurer Lösung. Es krystallisirt

aus verdünntem Weingeist in langen, farblosen Nadeln, die schon bei  $32^{\circ}$  schmelzen und bei etwa  $250^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung sieden.

Dibrompseudocumenol,  $C_9H_9Br_2.OH$ , durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf das kalt gehaltene Phenol erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, farblosen, harten Nadeln. Es schmilzt bei  $149-150^{\circ}$ .

Mit Schwefelsäure bildet das Pseudocumenol nur eine einzige Sulfonsäure.

Diese Pseudocumenolsäure,  $C_9H_{10}.OH.SO_3H$ , scheidet sich nach einiger Zeit aus der Lösung des Phenols in concentrirter Schwefelsäure in kleinen, glänzenden Krystallen aus, welche die Formen des Kupfersulfats zeigen. Wird der Zutritt von Feuchtigkeit nicht vermieden oder nachträglich vorsichtig etwas Wasser, am besten in Form kleiner Eisstückchen, zugesetzt, so entsteht ein Krystallbrei wasserhaltig krystallisirter Säure.

Die schwefelsäurefreie Sulfonsäure ist auffallend unbeständig. Sie zersetzt sich an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure und Pseudocumenol.

Von den allerdings etwas beständigeren, aber doch auch schon gegen  $100^{\circ}$  sich zersetzenden Salzen ist das Bariumsalz relativ schwer löslich.

Es bildet glänzende, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Blättchen. Kaliumsalz und Zinksalz krystallisiren in grösseren, länglichen Blättern. Das Kupfersalz wurde nur in undeutlich krystalinischen Warzen erhalten.

Wird das Pseudocumenol anhaltend mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Schmelze mit Aether und die ätherische Flüssigkeit dann mit Sodalösung geschüttelt, so nimmt die letztere erhebliche Mengen einer Oxyxylylsäure auf, welche in geringer Quantität auch schon bei der Darstellung des Pseudocumenols als Nebenprodukt entsteht.

Diese Oxyxylylsäure kann durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen sie sich allerdings nur sehr langsam verflüchtigt, völlig rein erhalten werden. Sie ist in siedendem Wasser nur wenig, in kaltem fast gar nicht löslich. Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt sie in federförmig gruppirtten Nadeln, oder, bei langsamer Ausscheidung, in compacten, anscheinend rhombischen, kleinen Prismen. In Alkohol und Aether löst sich die Säure sehr leicht.

Bei  $160-170^{\circ}$  beginnt sie sich merklich zu verflüchtigen und lässt sich durch sehr vorsichtiges Erhitzen zwischen Uhrgläsern vollständig sublimiren, wobei sie zu schönen, federförmigen Gruppen aneinandergereihte, mikroskopische Prismen bildet. Bei schnellem Erhitzen schmilzt sie bei  $195^{\circ}$ . Mit Eisenchlorid giebt die Säure eine intensiv

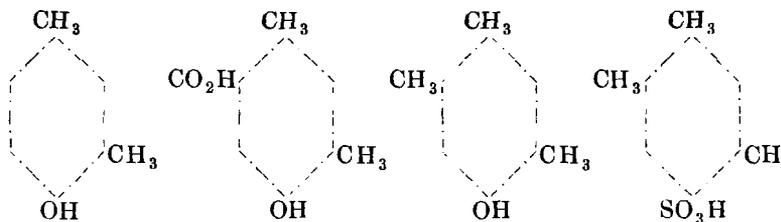
violette Färbung. Das Bariumsalz bildet wasserhaltig kleine, compacte Krystalle. Das Calciumsalz trocknet im Vacuum zu einer amorphen Masse ein.

Für die Gewinnung eines Xylenols wurde dieses Calciumsalz der Oxyssäure mit überschüssigem Kalk destillirt.

Es resultirte eine ölige Flüssigkeit, die auch bei  $-20^{\circ}$  nicht erstarrte, mit überschüssigem Brom ein bei  $179^{\circ}$  schmelzendes farbloses Bromderivat gab, sich mit Eisenchlorid in wässriger Lösung blau färbte, kurz sich durch ihre Eigenschaften und durch diejenigen ihrer Derivate unzweideutig als das flüssige Metaxylenol charakterisirte.

Für dieses Metaxylenol ist nach der vorbergehenden Mittheilung die Stellung 1, 3, 4 ( $=$  1, 3, 6) ermittelt.

Hält man damit die Stellung 1, 3, 4 der Methylgruppen im Pseudocumul zusammen, so ergeben sich für die hier aufeinander bezogenen Verbindungen folgende Stellungen der Seitenketten:



Flüssiges Metaxylenol. Oxyxylylsäure. Pseudocumenol. Pseudocumolsulfonsäure.

Durch Schmelzen des pseudocumolsulfonsauren Kaliums mit Natriumformiat und Destillation der stark verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze wurde nun eine sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigende Säure erhalten, die entweder Cumylsäure (Durylsäure) oder ein Isomeres sein konnte.

Kaltes Wasser löste die Säure fast gar nicht, auch heisses nur sehr wenig, so dass deutliche Krystalle durch Abkühlung der heissen, wässrigen Lösung nicht erhalten werden konnten. Dagegen löste sich die Säure leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht auch in Benzol. Aus Alkohol krystallisirte sie in compacten, harten, glänzenden Prismen, aus Benzol in langen Nadeln.

Der Schmelzpunkt lag bei  $149^{\circ}$ . In höherer Temperatur sublimirte die Säure in langen, sehr feinen Nadeln.

Nach dieser Uebereinstimmung der Eigenschaften ist an der Identität der aus Pseudocumolsulfonsäure erhaltenen Säure mit der aus Durol dargestellten Cumylsäure nicht zu zweifeln, und es folgt daraus, dass im Durol die vier Methylgruppen die Stellung 1, 2, 4, 6 ( $=$  1, 2, 4, 5) einnehmen, d. h. es ist hiermit diejenige Formel des Durols (und des

Dibromparaxylols) als die richtige bewiesen, welcher Jannasch<sup>1)</sup> aus Wahrscheinlichkeitsgründen bereits vor der zweiten bisher noch möglichen den Vorzug gab.

### 5. J. Radloff: Ueber einige Derivate der Pseudocumolsulfonsäure.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Rostock.)

(Eingegangen am 29. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von der Pseudocumolsulfonsäure, über deren Constitution in der vorhergehenden Mittheilung Aufschluss gegeben ist, habe ich die nachfolgend beschriebenen Derivate dargestellt:

Pseudocumolsulfochlorid,  $C_9H_{11} \cdot SO_2Cl$ , krystallisirt beim Verdunsten der trockenen, ätherischen Lösung in sehr grossen, wasserhellen, monoklinen Prismen. Es schmilzt bei  $61^{\circ}$ .

Pseudocumolsulfinsäure,  $C_9H_{11} \cdot SO_2H$ , wurde nach dem Verfahren von Otto und Schiller aus dem reinen Chlorid gewonnen. Sie scheidet sich beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung erfrei in schönen, langen Nadeln aus, die bei  $98^{\circ}$  schmelzen.

Die ganz reine und trockne Säure oxydirt sich an der Luft nicht.

Ihr Natriumsalz,  $C_9H_{11} \cdot SO_2Na$ , krystallisirt in leicht löslichen, rechtwinkligen Täfelchen.

Das Ammoniaksalz ist äusserst leicht löslich und nur undeutlich krystallisirbar.

Das Bariumsalz,  $(C_9H_{11} \cdot SO_2)_2Ba$ , bildet dünne, rhombische Tafeln, die sich bei  $7^{\circ}$  in 20 Theilen Wasser lösen.

Das Silbersalz,  $C_9H_{11} \cdot SO_2Ag$ , ist schwer löslich; es wird durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat in kleinen, rechtwinkligen Blättchen erhalten.

Pseudocumolsulphydrat,  $C_9H_{11} \cdot SH$ , konnte nur nach der letzten der von Otto<sup>2)</sup> beschriebenen Methoden dargestellt werden. Es scheidet sich aus dem wässrigen Destillat in Flocken aus, welche aus Alkohol krystallisirt, rechtwinklige Blättchen geben. Der Schmelzpunkt liegt bei  $85^{\circ}$ .

Mit Bleiacetat giebt das Sulphydrat einen gelben, mit Silbernitrat einen rothgelben Niederschlag. Beide sind in Wasser und in Alkohol unlöslich.

Die durch Fällung mit Quecksilberchlorid erhaltene Quecksilberverbindung  $(C_9H_{11}S)_2Hg$  ist unlöslich in Wasser, aber löslich in heissem Alkohol, woraus sie in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt.

Pseudocumoldisulfid,  $(C_9H_{11})_2S_2$ . Zu seiner Darstellung musste das Sulphydrat mit der theoretisch erforderlichen Menge der Sulfinsäure in concentrirter, alkoholischer Lösung stundenlang auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1855.

<sup>2)</sup> Ibid. X, 939.