

Körper bietet, habe ich es doch nicht unterlassen, das neue Salz zu analysiren und bin dabei zu befriedigenden Resultaten gekommen.

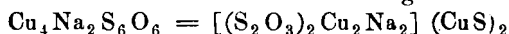
Das über $\text{SO}_4 \text{H}_2$ getrocknete Salz bestand aus:

Cu	27.30	pCt.
Na	16.92	-
S	20.01	-
Cl	19.04	-
H_2O	6.05	-
O	10.08	- (berechnet).

Da das Chlor sich darin in Verbindung mit Na vorfand und 19.04 Cl 12.33 Na = 31,77 NaCl entsprechen, so berechnet sich nach Abzug von NaCl und H_2O die procentige Zusammensetzung des wasserfreien Körpers zu:

Cu	43.62	pCt.
Na	7.33	-
S	32.93	-
O	16.11	-

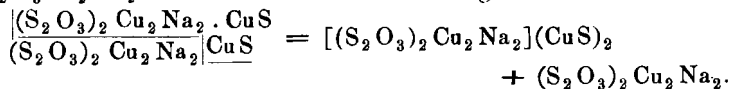
Demnach kommt ihm die Zusammensetzung:



zu. Hierfür berechnet sich:

Cu_4	254	43.19	pCt.
Na_2	46	7.82	-
S_6	191	32.65	-
O_6	96	16.32	-

Die Einwirkung der HCl-Lösung hat also in der Abspaltung eines $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Cu}_2 \text{Na}_2$ -Restes aus 2 Molekülen des gelben Salzes bestanden:



Welche weitere Veränderung der abgespaltene Rest erleidet, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

413. E. v. Gerichten und W. Rössler: Ueber die α -Oxyparatoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 6. August.)

Diese Oxytoluylsäure wurde zuerst erhalten von Fleisch¹⁾ aus Sulfotoluylsäure, die dem Carvacrol entspricht, später von dem einen von uns aus Chlorparatoluylsäure (Schmelzp. 196°)²⁾ und aus Bromparatoluylsäure (Schmelzp. 204°); zuletzt wurde sie von uns darge-

¹⁾ Diese Berichte VI, 481.

²⁾ Ebendasselbst X, 2229 und XI, 368.

stellt aus der Nitrotoluylsäure¹⁾ vom Schmelzp. 190°. Diese Oxytoluylsäure nun wurde einer eingehenderen Untersuchung unterworfen, deren Resultate in folgendem kurz gegeben werden sollen, mit Vorbehalt ausführlicherer Mittheilung an anderem Orte.

Die Säure krystallisirt in langen, seidglänzenden Nadeln, schwer löslich im kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform. Ihr Schmelzp. liegt bei 203—204° (uncorrig.), 206—207 (corrig.). Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Besonders charakteristisch für die Säure ist ihr in schönen, diamantglänzenden Nadeln drusen krystallisirendes Bleisalz mit 2 Mol. H₂O. Weiter wurde untersucht das Calciumsalz (4 Mol. H₂O) und das Bariumsalz. Der Aethyläther der Säure krystallisirt in schönen, wavelitartigen Drusen, hat den Schmelzp. 74—75°, Erstarrungspunkt bei 60—62°. Der Dimethyläther wurde in Nadeln erhalten durch Erhitzen von 1 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Kalihydrat in geschlossenem Rohr auf 140°, aber nicht weiter untersucht. Durch Kochen mit Kalihydrat wurde daraus die Methyloxytoluylsäure (Schmelzp. 156°) erhalten. Letztere krystallisirt in schönen, sublimirbaren Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihr Bariumsalz krystallisirt mit 4 Mol. H₂O.

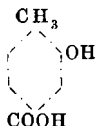
Beim Erhitzen der Säure in geschlossenem Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 240° (ca. 6 Stunden) wurde dieselbe nicht gespalten; beim Oeffnen der Röhren zeigte sich nur ein schwacher Phenolgeruch und beim Erkalten schied sich die Säure in langen Nadeln unverändert wieder aus. Auch bei 270° konnte keine Spaltung erzielt werden. Die Säure verhält sich demnach ganz analog der Metaoxybenzoësäure, aus welcher Ladenburg²⁾ ebenfalls kein Kresol durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure abspalten konnte, während die beiden Isomeren bei dieser Behandlung bekanntlich sehr leicht gespalten werden. Destillation des Kaliumsalzes mit Aetzkalk lieferte ein Kresol, dessen Siedepunkt bei 185—187° lag. Dasselbe wurde bei niederer Temperatur dickflüssig, aber nicht fest, ein Verhalten, das allenfalls gegen Orthokresol und für Metakresol sprechen könnte, wenn dasselbe nicht schwer zu beseitigenden Spuren von Wasser zuzuschreiben wäre. Wir hatten überhaupt zu wenig (nur ca. 2 g) von diesem Kresol in Händen, als das wir dasselbe einem materialraubenden Reinigungsprocess hätten unterwerfen können. Als Orthokresol wird es ausser durch seinen Siedepunkt, durch sein Verhalten gegen schmelzendes Kali charakterisirt; die einzige Säure, die bei Behandlung des Kresol mit schmelzendem Kali resultirt, wurde mit aller

¹⁾ Diese Berichte XI, 705.

²⁾ Ebendasselbst VII, 1686.

Sicherheit als Salicylsäure erkannt (Schmelzp. 155°, Eisenchloridreaktion, Bariumsalz u. s. w.).

Demnach ist diese Flesch'sche Oxytoluylsäure aufzufassen als α -Oxyparatoluylsäure, wenn man unter α -Derivaten diejenigen Derivate des Paracymols und der Paratoluylsäure versteht, welche das Wasserstoff im Kern substituierende Atom in Orthostellung zu Methyl tragen. — Das ihr zukommende Schema ist folgendes:



Damit ist aber auch die Constitution einer Reihe von Paracymol- resp. Paratoluylsäurederivaten gegeben und es stellt sich als allgemeine Gesetzmässigkeit heraus, dass beim Eintritt negativer Atome oder Atomcomplexe in den Kern des Paracymols (wahrscheinlich aller paradialkylsubstituierter Benzole) und der Paratoluylsäure bei directer Einwirkung von Cl, Br, NO_3H , SO_4H_2 , erstere in Orthostellung treten zu Methyl.

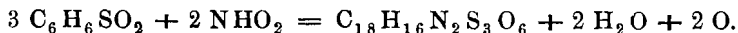
Erlangen, im Juli 1878.

414. W. Koenigs: Einwirkung von rauchender Salpetersäure und von salpetriger Säure auf Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Das Verhalten von Sulfinsäuren gegen rauchende Salpetersäure ist zuerst von Otto und Ostrop¹⁾ bei der Benzolsulfinsäure und später von Otto und v. Gruber²⁾ bei der Toluolsulfinsäure beobachtet worden. Sie erhielten so zwei Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_6$, welche sie Diazotrisulfobenzol- und Diazotrisulfotoluolhydrür nennen, und sie schreiben die Bildung dieser Körper der Einwirkung der salpetrigen Säure zu — eine Ansicht, welche sie bei der Toluolsulfinsäure direct durch das Experiment bestätigt fanden und der sie in folgender Gleichung Ausdruck gaben:



Es schien mir nun interessant zu prüfen, ob ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_6$, der nach dieser Gleichung entstanden sein sollte, die drei Benzolsulfurylreste noch intact enthielte,

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. 141, S. 365.

²⁾ Ebendasselbst 145, S. 19.