

schmelzenden Sulfamid abgeschiedene Isocymol wieder beide sulfonsaure Bariumsalze lieferte.

Zur Unterscheidung des Isocymols vom Cymol eignen sich nach Vorstehendem am besten ihre sehr verschiedenen sulfonsauren Bariumsalze.

Da nun das cymolschwefelsaure Barium fast jedesmal, wo es sich um die Erkennung des Cymols irgend welchen Ursprungs handelte, zuerst dargestellt und untersucht wurde, so ist es durchaus nicht wahrscheinlich, dass in einem oder dem anderen Falle Isocymol irrtümlich für Cymol gehalten sein könnte. Dies gilt ganz besonders für die Untersuchung von Kraut über das Cymol aus Cuminalkohol, bei welcher das sulfonsaure Bariumsalz sehr genau mit dem Salz aus Camphercymol verglichen wurde.

Immerhin sind die Resultate der genannten Untersuchung so schwer vereinbar mit unserer durch alle übrigen Thatsachen gestützten Ansicht über die Constitution der Propylgruppe einerseits in dem Cymol und andererseits in dem Cumol, dass ich es nicht für überflüssig hielt, die Kraut'schen Versuche zu wiederholen und namentlich festzustellen, ob das Cymol aus Cuminalkohol etwa als untergeordneten Gemengtheil auch Isocymol enthalte.

Das Resultat war indess eine so vollständige Bestätigung des von Kraut mitgetheilten, dass ich mich nur Wort für Wort auf das letztere beziehen kann. Zeigte schon sofort die erste Ausscheidung des cymolsulfonsauren Bariums, dass gewöhnliches Cymol vorlag, so gab ferner die ausführliche Vergleichung der zuerst und der zuletzt krystallisirenden Antheile jenes Salzes den sichern Beweis, dass neben dem gewöhnlichen Cymol durchaus kein Isocymol zugegen war.

Damit ist also festgestellt, dass das Paramethylderivat des aus Cuminsäure erhaltenen Cumols nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Cymol, und dass trotzdem aus dem Cuminalkohol ausschliesslich gewöhnliches Cymol erhalten wird.

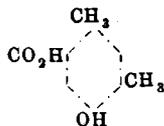
Es wird somit Nichts übrig bleiben, als eine beim Kochen des Cuminalkohols mit Zinkstaub stattfindende Isomerisation der Propylgruppe anzunehmen.

110. O. Jacobsen: Ueber die Oxyparaxylylsäure.

(Eingegangen am 10. März 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Schmelzen von Pseudocumenol mit Kaliumhydroxyd hat A. Reuter¹⁾ eine Oxysäure dargestellt und als Oxyxylylsäure beschrieben, deren Constitution er durch die Formel

¹⁾ Diese Berichte XI, 30.



ausdrückte, weil die Säure bei der Destillation mit Kalk kein festes, sondern flüssiges Xylenol lieferte.

Bei dieser Constitution der Oxyxylylsäure würde der Oxydationsvorgang bei ihrer Bildung in anderer Weise verlaufen, als in allen von mir untersuchten analogen Fällen, wo nämlich stets eine dem Hydroxyl benachbarte Methylgruppe zuerst oxydirt wird.

Da andererseits, wie ich noch kürzlich an der Oxymesitylsäure nachwies¹⁾, die Abspaltung der Phenole aus den Oxysäuren durch Erhitzen mit Kalk keineswegs immer in der gewünschten, einfachen Weise verläuft, so hielt ich es für nöthig, die fragliche Oxyxylylsäure in grösserer Menge herzustellen und ihre Spaltung durch Ueberhitzen mit Salzsäure zu bewerkstelligen.

Bei 200° wurde die Säure von gewöhnlicher, rauchender Salzsäure nur langsam angegriffen, bei 220—225° aber leicht und vollständig in Kohlensäure und ein Xylenol gespalten.

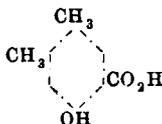
Dieses Xylenol erstarrte sofort beim Erkalten.

Bei der Destillation ging es vollständig zwischen 222 und 225° über.

Wieder erstarrt, schmolz es bei 61°. Durch Umschmelzen und Pressen des Xylenols zwischen Fliesspapier wurde dieser Schmelzpunkt nicht verändert.

Mit Schwefelsäure gab das Xylenol eine Sulfonsäure, deren Barium- und Natriumsalz durchaus mit den von mir²⁾ beschriebenen Salzen der Orthoxylenolsulfonsäure übereinstimmte.

Es war also das aus der Oxyxylylsäure abgespaltene Xylenol identisch mit dem 1, 2, 4 Orthoxylenol. Danach hat die Oxysäure selbst nicht die obige, sondern die folgende Formel:



Sie ist als eine Oxyparaxylylsäure zu bezeichnen.

Die Folgerungen, welche sich aus dieser Constitution der Säure für diejenige der Pseudocumolsulfonsäure und des Durols ergeben, bleiben übrigens dieselben, welche A. Reuter von seiner Voraussetzung aus gemacht hat.

¹⁾ Annal. d. Ch. 195, 280.

²⁾ Diese Berichte XI, 28.

Zur vollständigeren Charakterisirung der Oxyparaxylylsäure mögen die folgenden Angaben dienen.

Die Oxyparaxylylsäure ist in siedendem Wasser nur wenig, in kaltem fast gar nicht löslich. Sie löst sich dagegen leicht schon in der Kälte in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus heissem Wasser oder sehr verdünntem Weingeist krystallisirt sie in federförmig gruppirten Nadeln, bei sehr langsamer Ausscheidung aus stärkerem Weingeist in compacteren, aber immer sehr kleinen Prismen. Die Krystalle sind wasserfrei. Die Säure verflüchtigt sich langsam beim Destilliren im Wasserdampfstrom. Der Schmelzpunkt der so destillirten und dann aus ihrem reinen Bariumsals abgetrennten Säure liegt bei 199°.

Schon unterhalb dieser Temperatur beginnt die Säure sich zu verflüchtigen, wobei sie ein lockeres, aus federförmigen Gruppen bestehendes Sublimat bildet.

Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung.

Das Bariumsals bildet kleine, harte, wasserfreie, im kalten Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 1.135 Theile des Salzes, in der Wärme sehr erheblich mehr.

Mit der Lösung des Natriumsalzes geben andre Metallsalze die folgenden Reactionen:

Eisenchlorid: Intensiv blauviolette Färbung. Bei grosser Concentration schmutzig violette Fällung.

Eisenoxydsalze: Keine Veränderung.

Schwefelsaures Mangan: Nur bei grosser Concentration krystallinische Fällung. Aus seiner heissen Lösung wird dies Mangansals in sternförmig vereinigten, kleinen Nadeln wieder ausgeschieden.

Schwefelsaures Zink: Ebenso. Aus seiner heissen Lösung scheidet sich das Zinksals in fächerförmigen Gruppen rhombischer Blättchen aus.

Schwefelsaures Cadmium: Weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in zierlichen, sternförmigen Gruppen lang gestreckter, rhombischer Blätter krystallisirt.

Schwefelsaures Kupfer: In ziemlich concentrirter Lösung hell gelbgrüne, undeutlich krystallinische Fällung, die sich in viel Wasser schon in der Kälte löst und beim Kochen unter Bildung basischer Salze zersetzt wird.

Salpetersaures Blei: Weisser, voluminöser Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich, beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisirend.

Quecksilberchlorid: Nur in höchst concentrirter Lösung weisse, krystallinische Fällung.

Salpetersaures Silber: Selbst in sehr verdünnter Lösung ein flockiger Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich und beim Er-

kalten in sternförmigen Gruppen kleiner, rhombischer Blättchen sich ausscheidend.

Calcium- und Magnesiumsalze geben keine Fällung.

Bei lange fortgesetztem Schmelzen der Oxyparaxylylsäure mit Kaliumhydroxyd werden auch die weiteren Methylgruppen oxydirt. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, aus dem Destillationsrückstand sich ausscheidende krystallinische Masse giebt mit Eisenchlorid eine rein kirschrothe Färbung. Sie scheint aber nicht eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge der beiden möglichen Oxydicarbonsäuren zu sein, für deren vollständige Trennung ich erst grössere Mengen des Ausgangsmaterials beschaffen muss.

Anknüpfend an diese Mittheilung möchte ich meine vorläufige kurze Angabe (diese Ber. XI, 381) berichtigen, wonach das Orthoxylenol beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei 198° schmelzende Oxytoluylsäure liefern sollte.

Aus ganz reinem Orthoxylenol lässt sich auf diesem Wege überhaupt keine mit Wasserdämpfen flüchtige, einbasische Oxyssäure gewinnen, sondern die Oxydation scheint sich gleichzeitig auf beide Methylgruppen zu erstrecken. Die fragliche Oxytoluylsäure, an deren Existenz schon Tiemann und Schotten (XI, 783) Zweifel geäussert haben, entstand stets in so äusserst geringer Menge, dass es zur Erkennung des betreffenden Irrthums eines ganz unverhältnissmässig grossen Aufwands an Material und Arbeit bedurfte. Die Säure hat sich endlich als identisch mit der hier beschriebenen Oxyparaxylylsäure erwiesen; sie verdankte also ihre Entstehung einer geringen Verunreinigung des Orthoxylols mit Pseudocumul.

Das betreffende Orthoxylol war schliesslich durch Abscheidung aus seinem Sulfamid anstatt durch Umkrystallisiren des sulfonsauren Natriumsalzes gereinigt worden. Das letztere Salz lieferte später nach vollständiger Reinigung ein Orthoxylenol, aus welchem in der Kalischmelze nicht die geringste Spur einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Oxyssäure entstand. Dieses Verhalten hat sich jetzt an dem aus der Oxyparaxylylsäure, durch Salzsäure abgeschiedenen Orthoxylenol durchaus bestätigt.

111. Lothar Meyer: Reinigung des Quecksilbers.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. März.)

Auf S. 204 des laufenden Jahrganges dieser Berichte empfiehlt Hr. J. W. Brühl, unreines Quecksilber zur Reinigung mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure zu schütteln, eine Methode, welche