

## Winkeltabelle:

	Gemessen	Berechnet
$c : o = 63^{\circ} 16' *$		—
$o : o = 78^{\circ} 0' *$		—
$c : p = 96^{\circ} 42' *$		—
$p : p =$ —		$60^{\circ} 24'$
$c : d = 45^{\circ} 0'$		$44^{\circ} 22'$
$c : n = 69^{\circ} 20'$		$69^{\circ} 55'$

Die aus Milchzucker nach der von mir angegebenen Methode dargestellte Lactonsäure lieferte ein Kalksalz von gleicher Form und Zusammensetzung.

München, den 17. März 1881.

## 132. P. Spica: Ueber Cymolsulfosäuren.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 19. März.)

In einer ersten Mittheilung über denselben Gegenstand<sup>1)</sup> gab ich an, dass ich ein zweites cymolsulfosaures Baryumsalz erhalten habe, indem ich bei der Darstellung des normalen sulfosauren Baryumsalzes eine Mischung gewöhnlicher Schwefelsäure und Nordhäuser Schwefelsäure auf das Kohlenhydrat einwirken liess. Ebendasselbst gab ich auch die Formel des zweiten Sulfonsalzes an, jedoch nur, um die Formel anzudeuten, zu welcher einige meiner Analysen führten: im übrigen liess die Umwandlung dieses Sulfonsalzes in Sulfamid klar darauf schliessen, dass dasselbe nicht eine einheitliche Verbindung sei, sondern ein Gemisch.

Da die Quantität der erhaltenen Produkte im Verhältniss zur angewandten Menge Cymols nur klein war, so war dies — angenommen auch dass sich (wie es in der That scheint) ein wenig des wahren zweiten Cymolsulfonsalzes in jenem Gemisch befand — gewiss nicht der beste Weg, um diesen Körper zu studiren, und ich schlug daher eine neue Richtung ein, die mich auch zu den Resultaten führte, welche ich von der Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins auf das Cymol erwartete.

Wenn man gleiche Gewichtstheile von Cymol (Siedep.  $178-179^{\circ}$ ) und Schwefelsäuremonochlorhydrin auf einander wirken lässt und dann eine halbe Stunde im Wasserbad erwärmt, verwandelt sich das gesammte Cymol in wasserlösliche Sulfosäuren. Neutralisirt man

<sup>1)</sup> Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, lettere ed arti Vol. VI, Serie V, 1880.

mit kohlen saurem Baryum, und lässt die Salzlösung fraktionsweise krystallisiren, so findet man bei Prüfung der verschiedenen Fraktionen, dass sich nicht nur das bisher beschriebene Baryumsulfosalz bildet, sondern ein Gemisch von Verbindungen, die sich am Besten (besser als durch Wasser) durch Alkohol von 98 pCt. trennen lassen. Man erhält dabei einen Theil (A), welcher sehr wenig löslich ist, auch in siedendem Alkohol, einem zweiten (B), der in siedendem Alkohol sich merklich löst, und eine dritte Portion (C), welche sich im Wasser und Alkohol leicht löst, seifig bleibt, und erst nach zwei Monaten zerreiblich wird.

Portion (A). Die Substanz (A) besteht aus einem Baryumsulfosalz mit der Formel  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ . Dieses Sulfosalz, das der ächten zweiten Cymolsulfonsäure entspricht, krystallisirt in weissen, opaken Schüppchen, die unter dem Mikroskop aus zugespitzten Täfelchen zusammengesetzt erscheinen, die sich strahlig gruppirt haben. Es ist dies, nach meiner Meinung, das Salz, von welchem Prof. Paternò<sup>1)</sup> gesprochen hat. Es löst sich in Wasser im Verhältniss von 0.468 (bei 12.5°) bis 0.467 (bei 16°) trocknen Salzes in 100 Theilen Wasser, und scheint auch übersättigte Lösungen mit der doppelten Menge Salzes geben zu können.

Das Bleisalz, welches diesem Baryumsulfosalz entspricht, präsentirt sich in kleinen, weissen, opaken Schüppchen, die sich stets als Incrustationen an der Oberfläche der Lösungen bilden, seien diese concentrirt oder verdünnt. Es hat die Zusammensetzung  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O$ , wie das normale Bleisulfosalz, verliert jedoch, im Gegensatz zu diesem, nur  $1\frac{1}{2}$ —2 Moleküle Wasser bei der Erhitzung bis zu 190°, und erst bei dieser Temperatur beginnt es sich zu zersetzen. (Das normale Bleisalz verliert, nach den Angaben der verschiedenen Autoren, die es untersucht haben, alles Wasser schon bei 100—130° und zersetzt sich leicht.) Es löst sich in Wasser im Verhältniss von 1.5 (bei 11°) bis 1.76 (bei 16°) trocknen Salzes in 100 Th. Wasser (das normale Bleisalz löst sich zu 1.4 Th., bei 13°, auf 100 Th. Wasser). Führt man das Bleisalz in ein Baryumsalz zurück, so bildet sich wieder genau das oben beschriebene Baryumsalz  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ .

Das entsprechende Natriumsalz krystallisirt in schönen, grossen, glänzenden und durchscheinenden Schuppen, die, auf 190° erwärmt, 6.96 pCt. Wasser verlieren (bei dieser Temperatur beginnt es sich zu zersetzen). Es würde also einem Salze mit der Formel  $C_{10}H_{13}SO_3Na + H_2O$  entsprechen, welches 7.08 pCt. Wasser erfordert. (Das normale Natriumsalz ist  $C_{10}H_{13}SO_3Na + 3H_2O$ ).

<sup>1)</sup> Gazz. chim. It. t. IV, 115.

Die neue Cymolsulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \cdot C_3H_7$ ,<sup>(1)</sup><sup>(3)</sup><sup>(4)</sup> welche den oben beschriebenen Salzen entspricht, stellt man aus dem Bleisalze dar. Wenn man seine Lösung auf dem Wasserbad verdampft, und den dicken, syrupähnlichen Rückstand in einem Trockenkasten mit Chlorcalcium lässt, so erhält man die Säure in schönen, langen, strahligen Prismen von weisser Farbe, zerfliesslich, und bei 86—87° (uncorr.) schmelzbar. Mit Alkohol-Ammoniak giebt dieselbe das entsprechende Sulfamid, welches bei 73.5—74° (uncorr.) schmilzt und in weissen, opaken, isolirten Nadeln, oder in grossen, transparenten, fächerförmigen Platten krystallisirt. Die Analyse ergab C 56.67 pCt., H 7.38 pCt. Die Formel  $C_{10}H_{13}SO_2 \cdot NH_2$  würde C 56.33 pCt., H 7.04 pCt. erfordern.

Portion (B). Die Portion B wird von dem normalen Baryumsulfonsalze  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$  gebildet. Dies Salz bot in nur einem Falle das Phänomen, in dicken, zu gelblichen Rosetten zusammengehäuften Schuppen zu krystallisiren, die 3 Moleküle Krystallwasser enthielten, aber eine höhere Löslichkeit (5 Theile trocknen Salzes in 100 Theilen Wasser bei 16.5°) zeigten, als das in leichten, perlmutterähnlichen Blättchen krystallisirte Salz (2.5 Theile trocknen Salzes in 100 Theilen Wasser bei 12.5°). Diese grössere Löslichkeit nahm allmählich mit der Umkrystallisation aus Wasser ab und scheint Uebersättigungserscheinungen zuzuschreiben zu sein.

Das Bleisalz zeigte die Eigenschaften des bisher als „normal“ beschriebenen, und die von ihm erhaltene Cymolsulfonsäure krystallisirt in der Weise, wie Jacobsen schildert, schmilzt aber nicht, wie Fittica angiebt, oberhalb 270°, unter Zersetzung (diese Ber. VII, 1357, 1528), sondern schon bei 50—51°.

Portion (C). Die Analysen dieser Portion, welche ich anführte, nachdem sie (in zwei Monaten) zerreiblich geworden waren, haben mir Resultate ergeben, welche keiner denkbaren Formel entsprechen. Die Beziehungen zwischen den Atomzahlen, die aus der Analyse hervorgehen, sind für Ba, S, C, O und H ausgedrückt durch die Zahlen 3, 5, 50, 28, 84, und aus der Umbildung dieser Portionen C in Sulfamid geht hervor, dass dieselben ein Gemisch von normalem cymolschwefelsauren Baryum (mit 3H<sub>2</sub>O), von dem isomeren Salz mit nur einem Molekül Wasser und von geringen Mengen anderer Baryumsalze sind, welche wahrscheinlich mit Cymoldisulfonsäure gebildet sind.

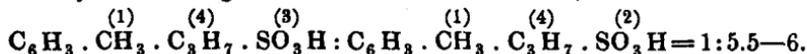
Auf Grund der Verbindungen, die man durch die Umwandlung der Portionen C in Sulfamid erhält, glaube ich sicher zu sein, dass diese Portionen C gleiche Mischungen des Salzes seien, das von mir und Claus studirt worden ist.

Die Resultate meiner Analysen und ein ausführlicher Bericht über

meine Experimente werden binnen Kurzem in den „Atti del R. Istituto Veneto“ und in der „Gazetta chimica italiana“ erscheinen.

Die Schlussfolgerungen, zu denen ich gelangte, sind die folgenden:

1) das Cymol erzeugt bei Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins vorzüglich seine beiden Sulfonsäuren, im Verhältniss von



2) Die zweite Cymolsulfonsäure entspricht dem Baryumsalze, welches H. Paternò in geringer Menge bei Einwirkung von 5 Theilen Cymol auf eine Mischung von 4 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure und 4 Theilen Nordhäuser Schwefelsäure erhalten hat (Gazz. chim. t. IV, p. 115).

3) Das Baryumsulfonsalz, welches zuerst von Paternò und mir (Gazz. chim. it. t. IX, 399 [1879]), und dann von mir allein (Gazz. chim. t. IX, 444 [1879]; e t. X, 254 [1880]) erwähnt wurde und von dem auch Claus (diese Berichte XIV, 901, 2044) spricht, ist nicht eine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch.

Es ist natürlich, dass ich daher in keinerlei Prioritätsstreit mehr bezüglich des Salzes eingehe, von dem Claus spricht, da dasselbe nicht das zweite Cymolsulfonsalz ist: wenn ich es jedoch thun wollte, so würde ich, anstatt unerfreuliche Polemik anzuknüpfen, Hrn. Prof. Claus überlassen, unparteiisch nach der Lektüre meiner Original-Arbeiten zu urtheilen, welche ich ihm unterdessen gesandt habe.

Zum Schluss bemerke ich, dass, nach der Darstellung der zweiten möglichen Cymolsulfonsäure, nichts weiter nöthig ist, als die Ueberführung derselben in Phenol, um die Synthese des natürlichen Thymols zu erzielen, oder um zu entscheiden (für den Fall, dass ein vom Thymol verschiedenes Phenol resultirte), ob das natürliche Thymol eine Isopropylverbindung ist. — Um diese Umwandlung auszuführen und um eine ausführliche und genaue vergleichende Prüfung des erhaltenen Phenols mit dem natürlichen Thymol anzustellen, bedarf man grosser Mengen Cymols und augenblicklich finde ich mich nicht in der Lage, mir dieselben zu besorgen. Vielleicht nehme ich später diese Studien wieder auf.

Die Untersuchungen habe ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Paternò zu Palermo in den letzten Herbstferien begonnen und im Laboratorium des Hrn. Prof. Filippuzzi zu Padua beendet. Ich ergreife diese Gelegenheit, um den beiden genannten Herren meinen tiefgefühlten Dank für ihr freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Padua, 1. März 1881.