

Quecksilberimidosulfonsäure ($\text{H}^4\text{O}^4(\text{SO}^2)^4\text{N}^2\text{Hg}$) betrachtet werden, besonders da diese in freier Form dargestellt werden kann. Man erhält dieselbe durch Behandlung des Salzes $\text{Ba}^2\text{O}^4(\text{SO}^2)^4\text{N}^2\text{Hg}$ mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure. Jedoch ist sie von geringer Beständigkeit.

Göthsborg, September 1875.

66. Oscar Jacobsen: Ueber die Trimethylbenzole des Steinkohlentheeröls und ihre Trennung.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die beiden Trimethylbenzole, Mesitylen und Pseudocumol, welche von Fittig durch die Darstellung ihrer Trinitroderivate und deren Reductionsprodukte in dem früher sogenannten Steinkohlentheercumol nachgewiesen wurden, hat man bisher nicht aus diesem Material abzuscheiden vermocht, so dass man für die Gewinnung des Mesitylens auf die Condensation des Acetons, für die des Pseudocumols auf die Fittig'sche Synthese angewiesen blieb.

Eine auf die Abscheidung dieser Kohlenwasserstoffe aus dem Theeröl abzielende Untersuchung erschien mir aber auch aus dem Grunde wünschenswerth, weil verschiedene Beobachtungen die Vermuthung nahe legten, dass ausser jenen beiden auch das dritte, noch nicht bekannte Trimethylbenzol im Steinkohlentheer enthalten sein möchte.

Ich rechne dahin die auch von Fittig gemachte Beobachtung, dass aus dem wiederholt bei $160-167^0$ übergegangenen Steinkohlentheercumol durch Nitrirung immer eine kleine Menge einer dritten, schon unter 185^0 schmelzenden Trinitroverbindung erhalten wird.

Besonders aber musste es mir auffallen, dass ich bei einer vor Jahren ausgeführten Untersuchung der mesitylenschwefelsauren und der damals sogenannten isocumolschwefelsauren Salze¹⁾ nicht das so charakteristische, mesitylenschwefelsaure Barium aus dem Steinkohlentheercumol erhalten hatte und dadurch zu der Erkenntniss geführt worden war, dass das Isocumol ein Gemenge des Mesitylens mit einem Isomeren sei.

Auch jetzt habe ich vergeblich versucht, aus damals dargestelltem isocumolschwefelsauren Barium durch Krystallisation unter den mannigfachsten Bedingungen das ganz verschiedene Bariumsalz der Mesitylenschwefelsäure abzuscheiden.

¹⁾ Annalen d. Chemie 146, S. 85.

Der Grund davon konnte der sein, dass das sogenannte isocumol-schwefelsaure Barium ein noch complicirteres Gemenge wäre, als sich nach unserer jetzigen Kenntniss des Steinkohlentheercumols vorhersehen liess.

Freilich war hierbei nicht nur an die etwaige Beimengung eines Derivats des dritten Trimethylbenzols zu denken, sondern auch an die Möglichkeit, dass aus dem Pseudocumol beim Behandeln mit Schwefelsäure gleichzeitig mehrere Sulfosäuren entstanden sein könnten.

Ich will hier gleich bemerken, dass bei meiner jetzigen Untersuchung keine dieser Voraussetzungen sich als richtig erwiesen hat.

Es kommt im Steinkohlentheeröl kein drittes Trimethylbenzol vor, und das Pseudocumol bildet beim Auflösen in erwärmter Schwefelsäure nur eine einzige Sulfonsäure.

Mein früher sogenanntes isocumolschwefelsaures Barium erwies sich aber nicht als ein blosses Gemenge von mesitylen- und pseudocumol-schwefelsaurem Salz, sondern als ein aus beiden entstandenes, wohlcharakterisirtes Doppelsalz.

Es liegt hier also einer jener Fälle vor, auf welche ganz kürzlich Salkowsky¹⁾ mit Recht aufmerksam gemacht hat, wo nämlich die Entstehung solcher Doppelsalze zu Täuschungen führen kann.

Die näheren Angaben über dies eigenthümliche Doppelsalz und die Vergleichung desselben mit den in diesem Falle isomeren Componenten werde ich in der demnächstigen ausführlicheren Veröffentlichung dieser Untersuchung folgen lassen.

Die Trennung der beiden Trimethylbenzole des Steinkohlentheeröls habe ich bewerkstelligt durch die vorgängige Darstellung der Amide ihrer Sulfonsäuren.

Aus dem Gemisch der sulfonsauren Natriumsalze wurden durch Phosphorpentachlorid die Säurechloride, aus diesen durch Ammoniak die Amide dargestellt.

Diese Amide lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol sehr leicht vollständig von einander trennen.

Das Mesitylensulfamid bildet, aus Alkohol krystallisirt, eine weiche, langfasrige, asbestähnliche Masse. Aus heisser, wässriger Lösung wird es beim Erkalten in sehr langen, haarfeinen Nadeln ausgeschieden. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 141 bis 142°.

Das Pseudocumolsulfamid ist weit weniger löslich in Alkohol und scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten der alkoholischen Lösung in harten, durchsichtigen, kurzen, prismatischen Krystallen aus. Es schmilzt bei 175—176°.

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 26.

Beide Amide können ohne Zersetzung anhaltend mit Wasser gekocht werden. Von concentrirter Salzsäure werden sie erst bei einer Temperatur zersetzt, bei welcher auch die Sulfonsäuren weiter in Schwefelsäure und die Kohlenwasserstoffe zerfallen.

Diese Kohlenwasserstoffe selber wurden daher gewonnen durch kurzes Erhitzen der Amide mit rauchender Salzsäure auf 170—175°.

Das Mesitylen sowohl, wie das Pseudocumol erwiesen sich nach dem Waschen mit Natronlauge und einmaliger Destillation als vollständig rein.

Aus den zwei Sorten Steinkohlentheeröl verschiedener Herkunft, die ich in grösster Menge als Ausgangsmaterial benutzte, erhielt ich das Pseudocumol in grösserer Menge als das Mesitylen. In einem dritten Falle schien das Mesitylen etwas zu überwiegen.

Will man auf die Gewinnung des Mesitylens verzichten, so lässt sich der grösste Theil des im Steinkohlentheeröl enthaltenen Pseudocumols auch auf einem einfacheren Wege rein daraus abscheiden.

Die Pseudocumolschwefelsäure krystallisirt mit Krystallwasser in stumpfen Rhomboëdern, die in Wasser sehr leicht, in verdünnter Schwefelsäure aber verhältnissmässig schwer, und zwar erheblich schwerer löslich sind, als die Mesitylenschwefelsäure.

Wenn man daher die Lösung der gemischten Kohlenwasserstoffe in Schwefelsäure mit einer passenden Menge Wasser versetzt, so lässt sich aus dem in der Kälte entstehenden Krystallbrei die Pseudocumolschwefelsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren so vollständig von der Mesitylenschwefelsäure trennen, dass in dem daraus abgeschiedenen Kohlenwasserstoff durch Darstellung des Trinitroderivats und Bestimmung des Schmelzpunkts sich keine Spur von Mesitylen mehr nachweisen lässt.

Rostock, den 12. Februar 1876.

67. E. v. Gerichten: Ueber das Terpen des Petersilienöls.

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

(Eingegangen am 16. Februar.)

Dieses Terpen wurden von Hübschmann¹⁾ zuerst dargestellt und analysirt. Er erhielt es aus dem Petersilienöle durch fractionirte Destillation oder durch Destillation desselben mit Wasser, wobei eine Theilung desselben in festes Oel, welches zurückbleibt, und flüssiges, das mit den Wasserdämpfen übergerissen wird, stattfindet. Das Petersilienöl, welches Hübschmann zur Verfügung stand, siedete erst bei

¹⁾ C. Löwig und Weidmann, Pogg. Ann. 46, S. 53.