

wenn statt des Chlorids in Ammoniak eine andere Salzlösung angewandt würde. Zu diesem Ende versuchte ich die wässrige Lösung des Cadmiumacetats mit vollständig befriedigendem Erfolge.

I. 0.1450 g Cadmiumoxyd wurden in Essigsäure aufgelöst, und die überschüssige Säure auf dem Wasserbade verdampft. Der Platintiegel, welcher die Acetatlösung enthielt, wurde dann zur Hälfte mit Wasser gefüllt und nachher mit dem negativen Pole einer zweizelligen Bunsenschen Batterie in Verbindung gebracht. Mit dem positiven Pole war ein Platindraht verbunden, der in die Acetatlösung eintauchte. Das Metall setzte sich in einer sehr regelmässigen und krystallinischen Schicht auf den Seiten des Tiegels ab und war nach dreistündigem Durchleiten des Stromes völlig ausgefällt. Nachdem der Tiegel ausser Verbindung mit der Batterie gebracht, und die verdünnte essigsaure Lösung abgegossen war, wurde der metallische Niederschlag zuerst mit reinem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, sodann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das metallische Cadmium wog 0.1270 g, entsprechend 87.58 pCt. Cd. Die berechnete Menge Cadmium in dem Oxyde ist 87.50 pCt. Cd.

II. 0.2046 g Cadmiumoxyd wurden in einen geräumigen Platintiegel gethan und in Essigsäure aufgelöst. Nach der Verdampfung der überschüssigen Säure wurde Wasser zu der Lösung zugesetzt, die jedoch ziemlich concentrirt blieb. Das Platingefäss wurde nun mit dem negativen Pole einer kleinen, zweizelligen Chromsalzbatterie verbunden, während mit dem Drahte des positiven Poles ein kleiner Platintiegel verbunden wurde, der in die im grösseren Gefässe befindliche Lösung eintauchte. Der Abstand beider Tiegel betrug 3 mm. Das ausgeschiedene Metall war hier wie im obigen Falle sehr krystallinisch. Das Auswaschen und Trocknen wurde auf dieselbe Weise wie oben ausgeführt. Das gefundene Metall wog 0.1790 g, entsprechend 87.48 pCt. Cd.

Die nöthige Zeit zur Ausscheidung des Metalls betrug zwischen drei und vier Stunden.

Um gute Resultate zu erzielen, muss man einen ziemlich starken Strom und eine Lösung anwenden, deren Concentration etwa 1 : 50 ist.

Philadelphia, 31. October.

Chem. Universitätslaboratorium von Pennsylvania.

539. Oscar Jacobsen: Ueber die Constitution der Propylgruppe im Cymol.

(Eingegangen am 25. November.)

Trotz der bereits vor zehn Jahren von Fittig und später mit entscheidenderem Resultat von Fittica ausgeführten Synthese des Cymols aus Bromtoluol und Normalpropyljodid wird die Frage nach

der Natur der Propylgruppe im Cymol vielfach als eine noch offene betrachtet. Ich habe es daher nicht für überflüssig gehalten, jene Synthese zu wiederholen, um aus dem dabei entstehenden Kohlenwasserstoff die Sulfonsäure darzustellen und einige Derivate derselben mit den entsprechenden, wohlcharakterisirten Cymolderivaten zu vergleichen, die ich gelegentlich früherer Arbeiten dargestellt hatte.

Je 50 g Parabromtoluol und 50 g Normalpropyljodid, beide äusserst sorgfältig gereinigt, wurden mit 40 g trockenem Aether und 25 g Natrium zusammengebracht.

Die Einwirkung fand schon in der Kälte statt und war, obgleich die Temperatur zwischen 0 und $+5^{\circ}$ erhalten wurde, in etwa 5 Stunden völlig beendet.

Bei der Destillation des Kolbeninhalts ging nach dem Aether eine gelbliche, dunkelblau fluorescirende Flüssigkeit über, welche wesentlich aus regenerirtem Toluol, Ditolyl und dem entstandenen Propyltoluol bestand.

Das letztere war in erheblicher Menge vorhanden und liess sich durch wiederholtes, fractionirtes Destilliren über Natrium ziemlich leicht in völlig reinem Zustande isoliren.

Zwei Operationen mit den angegebenen Mengen lieferten mir schliesslich 4 g des constant zwischen 175 und 176° siedenden Kohlenwasserstoffs, ausser einem etwas kleineren Rest, der zwischen 165 und 175° übergang und sich bis auf einen kleinen Gehalt an Toluol mit jenem Kohlenwasserstoff identisch erwies.

Der reine Kohlenwasserstoff wurde bei 100° in gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst, und die erkaltete Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in zwei Schichten zerlegt. Die abgehobene, concentrirte Lösung der Sulfonsäure blieb beim Abkühlen zunächst flüssig, erstarrte dann aber sofort auf Zusatz eines verschwindend kleinen Splitters fertiger, krystallisirter Cymolschwefelsäure.

Das gut krystallisirende Bariumsalz der Sulfonsäure war in der Hitze sehr leicht, in der Kälte viel schwerer löslich. Es stimmte dem Ansehen nach vollständig mit dem cymolschwefelsauren Barium überein.

1.3806 g des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Bariumsalzes verloren bei 130° 0.1215 g Wasser = 8.80 pCt. (Das cymolschwefelsaure Barium krystallisirt mit 3 Mol. H_2O = 8.75 pCt.)

Für die Löslichkeitsbestimmung wurde eine ziemlich verdünnte, heisse Lösung des wiederholt umkrystallisirten Bariumsalzes bei einer zwischen 12 und 14° schwankenden Temperatur zur Krystallisation gebracht. 50 ccm der Mutterlauge gaben nach dem Verdampfen und Trocknen bei 130° 1.102 g des wasserfreien Salzes.

Nach Kraut ¹⁾ enthalten 50 ccm einer bei 12° gesättigten Lösung von cymolschwefelsauren Barium 0.977 g trocknes Salz.

Beilstein ²⁾ fand, dass 100 Theile Wasser bei 16.2° 2.503 Theile des wasserfreien, cymolschwefelsauren Salzes lösen.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate ist so vollständig, wie sie füglich erwartet werden durfte.

Schon Fittig ³⁾ fand übrigens das Bariumsalz aus seinem synthetischen Propyltoluol übereinstimmend mit dem aus Cymol entstehenden.

Das Natriumsalz bildete, durchaus wie das der Cymolschwefelsäure, grosse, rhombische Blätter, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft verwitterten. Durch Zusammenreiben dieses gut krystallisirten und dann verwitterten Salzes mit Phosphorpentachlorid wurde das Chlorid, und aus diesem durch Digeriren mit Ammoniak das Amid der Sulfonsäure dargestellt.

Das Amid wurde mehrmals aus verdünntem Weingeist und endlich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildete dann bei langsamer Ausscheidung grosse, dünne Blätter, die auf Fliesspapier zu einer perlmutterglänzenden Haut eintrockneten und von den ebenso dargestellten, blättrigen Krystallen des Cymolsulfamids nicht zu unterscheiden waren.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt constant bei 111—112°.

Den Schmelzpunkt des reinen Sulfamids aus Camphercymol fand ich ⁴⁾ früher bei 112°.

Auch die Silberverbindung des Amids glich völlig derjenigen des Cymolsulfamids. Die durch Salzsäure aus diesen Silberverbindungen wieder abgeschiedenen Amide schmolzen völlig übereinstimmend bei 112°.

Zu den verschiedenen Reactionen, welche für die Annahme der normalen Propylgruppe im Cymol sprechen, kommt also die vollständigste Uebereinstimmung der hier verglichenen Derivate des Cymols und des synthetischen Parapropyltoluols hinzu, so dass meiner Ansicht nach an der Identität der beiden Kohlenwasserstoffe nicht mehr gezweifelt werden kann.

Immerhin hätte ich sehr gern durch Darstellung der entsprechenden Derivate des Paraisopropyltoluols den Beweis vervollständigt, bin aber bei dem Versuch der Synthese dieses Kohlenwasserstoffs kaum

1) Annal. d. Chem. 192, S. 225.

2) Diese Berichte VI, 1182.

3) Annal. d. Chem. 149, S. 335.

4) Annal. d. Chem. 184, S. 194. (Berger — diese Berichte X, S. 976 — hat später den Schmelzpunkt zu 110° angegeben.)

glücklicher gewesen, als Fittig und Hoogewerff¹⁾. Als reines Isopropyljodid und Parabromtoluol genau in der oben angegebenen Weise mit Natrium behandelt wurden, verlief die Reaction sehr wesentlich langsamer, als bei Anwendung von normalem Propyljodid. Die Hauptmenge des Jodids blieb unangegriffen. Das hellgelbe, grün fluorescirende Destillat enthielt ausserdem in grösserer Menge nur Toluol und Ditolyl. Nur eine höchst geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs destillirte zwischen 150 und 170^o, konnte aber von Toluol nicht vollständig befreit werden. Die wenigen Tropfen, die schliesslich als fast frei von Toluol betrachtet werden konnten, lieferten kein wohlcharakterisirtes Sulfamid.

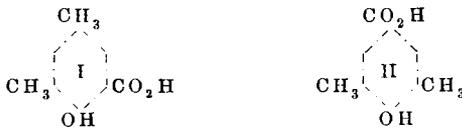
Auch ein Hilfsmittel, dessen ich mich in Fällen eines in der Kälte zu trägen Verlaufs der Fittig'schen Synthese mehrfach mit Vortheil bedient habe, nämlich das Hinzutröpfeln von etwas Essigäther, änderte hier nichts an jenem ungünstigen Resultat.

540. Oscar Jacobsen: Ueber die Constitution der Oxymesitylensäure.

(Eingegangen am 25. November.)

In einer ausführlicheren Arbeit, deren Resultate in den *Annalen d. Chem.* zur Veröffentlichung gelangen, habe ich nachgewiesen, dass die einzige bisher bekannte, von Fittig und Hoogewerff durch Schmelzen von mesitylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd erhaltene Oxymesitylensäure bei längerer Dauer jener Operation zu einer Oxyvitinsäure und endlich sehr langsam zu Oxytrimesinsäure oxydirt wird, nicht aber, wie ihre Entdecker glaubten, unter Abspaltung von Kohlensäure ein festes Xylenol liefert.

Der Zusammenhang der Oxymesitylensäure mit einem festen Xylenol, welches nur das von mir beschriebene 1, 2, 3 Metaxylenol hätte sein können, würde von den beiden möglichen Formeln



die zweite als die richtige haben erkennen lassen. Da ich aber die Identität des von Fittig und Hoogewerff für Xylenol gehaltenen Phenols mit dem Mesitol von Biedermann und Ledoux festgestellt habe, fällt jener Beweisgrund fort. Ich habe deshalb aus der Oxymesitylensäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 205^o ein wirkliches Xylenol abgespalten, um über die Stellung des Hydroxyls zum Carboxyl in jener Säure Aufschluss zu erhalten.

¹⁾ *Annal. d. Chem.* 149, S. 337.