

zu schwer löslich ist), ein gut in Blättchen krystallisirendes Natriumsalz. 1.533 g desselben lieferten 0.314 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_6Cl_3$ $\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ - C_3H_7 \\ \searrow SO_2ONa \end{matrix}$	Gefunden
Na      6.77	6.63 pCt.

Demnach ist die Verbindung das Natriumsalz der Trichlorcymolsulfosäure.

Nimmt man an, dass das obige Chlorcymol entstanden ist durch Verdrängung der Sulfogruppe durch Chlor, so erklärt sich auch die Zusammensetzung desselben.

Die Lösung des trichlorcymolsulfosauren Natriums in Wasser liefert bei etwa 50—70° mit Brom behandelt ein aus Alkohol in schönen langen Nadeln krystallisirendes Bromderivat, das bei 65° schmilzt.

Seiner Bildungsweise nach ist es voraussichtlich Bromtrichlorcymol  $C_6Cl_3Br$   $\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ - C_3H_7 \end{matrix}$ .

Karlsruhe, März 1883.

### 117. Werner Kelbe: Ueber die oxydirende Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf das *m*-Isobutyltoluol.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

Im Allgemeinen nimmt man an, dass die Wirkung der verdünnten Salpetersäure auf die Homologen des Benzols so verläuft, dass wenn mehrere Seitenketten vorhanden sind, immer nur eine und zwar die längere zuerst oxydirt wird. In den so entstehenden einbasischen Säuren ist von allen Kohlenstoffatomen der oxydirten Seitenkette nur das übrig geblieben, welches unmittelbar mit dem Benzolkern verknüpft war, die Seitenkette ist, mag sie so lang sein, wie sie will, in die Carboxylgruppe umgewandelt. Die Umwandlung einer endständigen Methylgruppe einer Seitenkette gelingt nicht.

Von dieser Regel sind bis jetzt nur zwei Ausnahmen beobachtet, nämlich die Oxydation eines Chlorcymols (aus Thymol mittelst Phosphorchlorid) zu *o*-Chlor-*p*-Methylhydrozimmtsäure<sup>1)</sup> und die Oxydation des Dibrom-*p*-Cymols zu einer Säure von der Zusammensetzung entweder:

$C_6H_7 \cdot C_6H_2Br_2COOH$  oder  $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2---CH_2---COOH$ <sup>2)</sup>.  
Diese letztere Oxydation wurde mit Chromsäure ausgeführt.

<sup>1)</sup> Gerichten. Diese Berichte XI, 365.

<sup>2)</sup> Claus und Wimmel. Diese Berichte XIII, 903.

Es kann sein, dass hier die neben den Seitenketten vorhandenen Halogene, die Seitenketten vor völliger Oxydation geschützt haben.

Auch scheint die Oxydation des in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Tetrachlorcymols eine Ausnahme von der Regel zu sein, doch muss eine eingehendere Untersuchung hierüber noch näheren Aufschluss geben.

Jüngst habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Albert Baur in der Harzessenz zwei Butyltoluole aufgefunden und näher untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Eines von diesen Resultaten aber möchte ich schon jetzt hervorheben und der Oeffentlichkeit übergeben, weil es einen ungemein interessanten Aufschluss giebt über die oxydirende Wirkung der verdünnten Salpetersäure.

Eines von den beiden Butyltoluolen ist das *m*-Isobutyltoluol

$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown CH \\ \diagup CH_3 \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (3) \end{array}$ . Dieser Kohlenwasserstoff wird durch

Chromsäuremischung in Isophtalsäure verwandelt, dagegen von verdünnter Salpetersäure nicht in *m*-Toluylsäure, sondern in eine Säure, die noch die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthält, wie der Kohlenwasserstoff selbst.

0.155 g dieser Säure lieferten 0.422 g Kohlensäure und 0.1105 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden
für	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{array}$ ,	für	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_3H_6 \end{array} COOH$	
C	70.5	74.15	74.19	pCt.
H	5.88	7.86	7.9	»

Die Säure kann danach aufgefasst werden entweder als *m*-Isobutylbenzoësäure  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown CH \\ \diagup CH_3 \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (3) \end{array}$ , oder als *m*-Tolylisobutter-

säure  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown CH \\ \diagup COOH \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (3) \end{array}$ , die letzte Auffassung scheint mir mehr Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Die Säure krystallisirt aus Petroläther in schönen Nadeln, die bei 91—92° C. schmelzen. Ihre Lösung in Ammoniak lieferte, nachdem das überschüssige Ammoniak vertrieben war, mit Silbernitrat einen weissen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

0.1865 g des bei 120° getrockneten Niederschlags hinterliessen beim Glühen 0.0705 g Silber.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_2 Ag$	Gefunden
Ag 37.89	37.8 pCt.

Ich beabsichtige die neue Säure näher zu untersuchen, und will auch versuchen, einige Homologe derselben mittelst verdünnter Salpetersäure darzustellen.

Karlsruhe, März 1883.

### 118. Werner Kelbe: Ueber Krystallform und Zusammensetzung des *p*-toluolsulfosauren Baryums.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

Mit der Darstellung grösserer Mengen *p*-toluolsulfosauren Baryums beschäftigt, machte ich vor Kurzem die Beobachtung, dass aus den concentrirten, heissen Lösungen desselben sich anfangs ein Salz in Form schöner, grosser Blätter abschied, während die übrigbleibende Lösung nach völligem Erkalten zu einem Brei feiner, langer Nadeln gestand. Ich hielt diese Salze für Verbindungen zweier isomerer Sulfosäuren und suchte sie zu trennen, indem ich die Lösung in grossen Wasserbädern nur bis auf  $30^{\circ}$  abkühlen liess. Die bis dahin entstandenen Krystalle waren nur Blätter. Nun wurde die überstehende Lösung möglichst rasch und vollständig von den Krystallen getrennt und abgekühlt. Hier entstanden nur Nadeln. Als ich nun versuchte, jede einzelne Krystallform für sich durch weiteres Umkrystallisiren zu reinigen, wiederholte sich dieselbe Erscheinung.

Die Lösung der Blätter lieferte wieder zuerst Blätter und bei völligem Erkalten Nadeln, und genau ebenso verhielten sich auch die Nadeln.

Es schien mir nun, als seien beide Verbindungen Baryumsalze einer und derselben Sulfosäure, die nur bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Krystallformen und verschiedener Zusammensetzung krystallisiren.

Wie schon erwähnt, entstehen über  $30^{\circ}$  C. nur Blätter.

5.811 g dieser Blätter verloren, bei  $150^{\circ}$  C. getrocknet, 0.005 g an Gewicht.

Ber. für $(C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown SO_3 \end{array})_2 Ba + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 3.6	0.086 pCt.

Danach sind die Blätter wasserfrei.

Weiter hinterliessen 0.852 g, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.414 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown SO_3 \end{array})_2 Ba$	Gefunden
Ba 28.60	28.57 pCt.