

cheren Verbindungen, da deren Nitroderivate, wie die Nitrobutane und das Nitropentan, nur schwach saure Eigenschaften besitzen, das Schütteln mit der Kaliumnitrit-Kalilösung etwas längere Zeit (ungefähr eine Minute) fortsetzen muss, während bei den ersten Gliedern, (Methyl-, Aethyl- und Propylreihe) das Destillat nur wenige Sekunden mit der Lauge geschüttelt zu werden braucht.

Dass die Reaction auf andere Alkoholjodüre, als solche der Reihe $C_n H_{2n+1} J$ anwendbar ist, ist vor der Hand nicht erwiesen und erscheint jedenfalls zweifelhaft; in der aromatischen Reihe ist sie nicht anwendbar, da Benzyljodür mit Silbernitrit unter Entwicklung von NO ein stickstofffreies Destillat liefert.

Die beschriebenen Versuche setzen uns in den Stand, unter Anwendung von nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Gr. eines Jodürs der Reihe $C_n H_{2n+1} J$, in wenigen Minuten mit aller Schärfe die Frage zu entscheiden, ob dasselbe ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthält. Da nun die Umwandlung der Alkohole in Jodüre eine fast quantitativ glatte ist, und, wegen des hohen Atomgewichts des Jods, $\frac{1}{2}$ Gr. Jodür sich meist aus einer viel kleineren Menge Alkohol bildet, so lässt sich leicht ermessen, mit welch' geringen Mengen eines Alkoholes man künftig im Stande sein wird, denselben mit Schärfe in Bezug auf seine Zugehörigkeit zu einer der 3 Alkoholklassen zu characterisiren.

438. Paul Jannasch und A. Dieckmann: Ueber Aethyltoluol.

(Eingegangen am 13. November.)

Im weiteren Zusammenhang mit der Darstellung und dem Studium reiner Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, womit der eine von uns seit einiger Zeit beschäftigt, erschien der synthetische Aufbau des Aethyltoluols aus Parabromtoluol als eine der zunächst vorzunehmenden Untersuchungen. Im Folgenden erlauben wir uns, die vorläufigen Ergebnisse dieser Arbeit zur Mittheilung zu bringen.

Die Synthese des Aethyltoluols aus Parabromtoluol, Jodäthyl und Natrium geschah unter den als bekannt vorauszusetzenden Verhältnissen. Die Reaction verläuft vielleicht etwas träger, als die bei der Einführung von Methyl, im Uebrigen beobachtet man eben die gewöhnlichen, solchen Synthesen eigenen Erscheinungen. Als Lösungsmittel kam, gemäss den bei der Synthese des Paraxylol (Annalen Chem. Pharm. 171, 79) gemachten Erfahrungen, wiederum reines Benzol in Anwendung. Vor Allem muss man es vermeiden, irgendwie grössere Mengen von Parabromtoluol auf einmal zu zersetzen; man vermindert damit die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ganz wesentlich, während durchschnittlich ein ungleich günstigeres Resultat erzielt wird, sobald man sich mit Quantitäten von 25 bis 30 Gr. begnügt.

Unsere Hoffnung, entsprechend dem Paramethyltoluol, ein krystallisirtes, höher schmelzendes Paraethyltoluol zu gewinnen, ging nicht in Erfüllung; das reine Aethyltoluol ist eine auch in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit. Der Siedepunkt wurde, aber erst nach sehr häufig wiederholter Destillation, schliesslich constant bei 161—162° gefunden. Wir hielten es indessen trotzdem für rathsam und nothwendig, einen positiven Beweis von der Reinheit, resp. dem Freisein unsers Kohlenwasserstoffs von Isomeren dadurch zu geben, dass wir einen Theil desselben der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unterwarfen, die gebildete Paratoluolsäure mit Doppelspathpulver sättigten und uns überzeugten, dass auch die letzte, über Schwefelsäure eingetrocknete Mutterlauge einzig und allein die charakteristischen Formen des paratoluylsauren Kalkes zurückliess.

Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte unter den gewöhnlichen Bedingungen behandelt, liefert das Aethyltoluol eine ölige Flüssigkeit. Ueber Schwefelsäure zur Entwässerung gestellt, scheiden sich sehr bald aus derselben klare, compacte, monokline Säulen, oder unter Umständen prachtvolle, grosse Tafeln in beträchtlicher Menge aus. In siedendem Alkohol ist diese von anhaftendem Oel sauber ausgepresste Verbindung leicht löslich, weniger in kaltem. Sie krystallisirt daraus in schönen Tafelkrystallen, die, oberflächlich betrachtet, wie Rhomboëder aussehen, den Combinationen zu Folge aber wohl dem monoklinen System angehören. Beim raschen Auskrystalliren erscheinen sie matt und undurchsichtig, weil sich alsdann vereinzelte kleinere Formen zu grösseren Complexen zusammenschieben, bei recht vorsichtig gebildeter Krystallisation treten die Individuen mehr isolirt und in ungewöhnlich grossen Exemplaren auf. Die Krystalle schmelzen bei 52°.

Eine volumetrische Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes lieferte folgende Zahlen:

0.2032 Grm. gaben 24.5 CC. N bei einem Barometerstande von 756^{mm} und einer Temperatur von 17°, entsprechend 0.023265 Grm. N, = 13.90 pCt. Berechnet auf $C^7 H^5 \cdot C^2 H^5 (NO^2)^2 = 13.33$ pCt.

Von dem weiter oben erwähnten Oel, welches auch nach längerem Verweilen in einer Kältemischung keine Krystalle mehr lieferte, wurde ebenfalls eine volumetrische Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.2943 Grm. gaben 35.5 CC. N bei einem Barometerstande von 747^{mm} und einer Temperatur von 20°, entsprechend 0.039884 Grm. N = 13.55 pCt. — Die Formel $C^9 H^{10} (NO^2)^2$ verlangt 13.33 pCt. N.

Dieser Bestimmung zufolge muss das die krystallisirte Verbindung begleitende Oel als eine isomere Dinitroverbindung aufgefasst werden.

Es giebt also das Aethyltoluol beim Nitriren mit kalter Salpetersäure unter den gewöhnlichen Bedingungen zwei isomere Dinitroverbindungen, verhält sich demnach hierbei analog dem Paramethyltoluol,

nur mit dem Unterschiede, dass die Dinitroverbindungen des letzteren beide krystallisiren.

Beide Dinitroäthylverbindungen geben, mit Salpeterschwefelsäure weiter nitriert, dieselbe bei 92° schmelzende Trinitroverbindung¹⁾, ohne dass den aus der einen oder der anderen Verbindung erhaltenen Krystallen ein öliger Körper beigemischt wäre, welchen man immer als unangenehme Beigabe sich bilden sieht, sowie man den Kohlenwasserstoff direct mit dem Säuregemisch behandelt. Durch blosses Abpressen dieses Oeles verringert man die Ausbeute an krystallisirter Trinitroverbindung auf ein Minimum; weit reichlicher aber fällt die Menge aus, wenn man das Oel mit kleinen Mengen von Alkohol auszieht. Am vortheilhaftesten indess bleibt immer die Darstellung der Trinitroverbindung von einer der Dinitroverbindungen aus, resp. von deren Gemengen. Man kann sich so leicht grosse Mengen davon verschaffen. — Die erhaltene Trinitroverbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich, weit leichter in kochendem, und krystallisirt daraus in kurzen, harten, sternförmig gelagerten Prismen.

Beider volumetrischen Stickstoff-Bestimmung der Trinitroverbindung gaben 0.1950 Grm. 29 CC. N bei einem Barometerstande von 749^{mm} und einer Temperatur von 22° , entsprechend 0.032348 Grm. N = 16.38 pCt.

Die Formel $\text{C}^9 \text{H}^9 (\text{NO}^2)^3$ verlangt = 16.47 pCt.

Eine Verbrennung der Verbindung lieferte folgende Zahlen: 0.2232 Grm. gaben 0.3521 CO^2 = 0.0960 Grm. C = 43.02 pCt. und 0.0870 Grm. $\text{H}^2 \text{O}$ = 0.00966 Grm. H = 4.32 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $\text{C}^9 \text{H}^9 (\text{NO}^2)^2$ verlangt 42.35 pCt. C und 3.53 pCt. H.

Wir gedenken ein eingehenderes Studium der Derivate des Aethyltoluols fortzusetzen, und werden unsere Aufmerksamkeit zuvörderst den Monosubstituten desselben zuwenden, der Sulfosäure, der Mononitro-, Monoamido- und der Monobromverbindung.

Göttingen, im November 1874.

439. W. Müller (Perleberg): Die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff und die Anwendung derselben für die Unterscheidung und quantitative Bestimmung der Metalle.

(Eingegangen am 13. November.)

In einer früher²⁾ veröffentlichten Reihe von Versuchen hatte ich gefunden, dass die Reduction der Oxyde vom Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Zinn, Nickel, Kobalt,

¹⁾ Ann. 136, 314.

²⁾ Poggdf. Ann. 136, 51.