

103. J. H. van't Hoff: Bemerkung zur Arbeit des Hrn. Petrieff über die Dibrommalonsäure.

(Eingegangen am 18. März; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Herr Petrieff spricht in dieser Arbeit über folgende Beobachtungen bei der Einwirkung von Brom auf Malonsäure (Diese Berichte VII, 400):

„Es ist dabei eine Ausscheidung eines farblosen Gases in recht grosser Menge zu bemerken, während sich nach dem Verschwinden des Broms ein schweres, neutrales Oel absetzt“,

und etwas später:

„Die ausgetrocknete Bibrommalonsäure hält zwischen den Krystallen eine klebrige Substanz zurück.“

Wenn ich neben diese Beobachtungen meine Resultate über die Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure stelle (Diese Berichte VII, 1382 und 1471), und dazu eine gewisse, chemische Uebereinstimmung dieser Säure mit der Malonsäure in Betracht ziehe, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass, wo ich als Einwirkungsprodukte bei der Cyanessigsäure

Kohlensäure, Bibromacetonitril ($\text{CN} \cdot \text{CBr}_2\text{H}$) und Bromoform erhielt, die Produkte bei der Malonsäure unter ähnlichen Umständen

Kohlensäure, Bibromessigsäure ($\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CBr}_2\text{H}$) und Bromoform sein werden.

Ersteres ist wahrscheinlich das „farblose Gas“, das Zweite die „klebrige Substanz“ und das Dritte das „schwere, neutrale Oel“ des Hrn. Petrieff.

104. Paul Jannasch: Ueber ein neues, mit dem Duroi isomeres, flüssiges Tetramethylbenzol (β -Tetramethylbenzol).

(Eingegangen am 18. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Versuche, vom Mesitylen aus zu einem Tetramethylbenzol zu gelangen, sind schon von Fittig wiederholt unternommen worden, ohne zu dem erwünschten Ziele zu führen. Die glücklichen Resultate, welche mir die Zersetzung von krystallisiertem Bibromxylo¹⁾ und von flüssigem Bibromtoluol²⁾ mit Jodmethyl und Natrium, nach anhaltendem Kochen des Gemisches am aufrechten Kühler im Wasserbade, gewährte, bewog mich, noch einmal eine Methylierung des Monobrommesitylens unter ähnlichen Versuchsbedingungen auszuführen. Ich verfuhr hierbei, wie im Folgenden beschrieben.

¹⁾ Diese Ber. VII, 692.

²⁾ Vgl. Ueber Trimethylbenzol Ann. Chem. Pharm. Bd. 176.

75 Grm. Monobrommesitylen wurden in 3 Antheilen zu 25 Grm. mit je 40 Grm. Jodmethyl und 14 Grm. Natrium in Benzollösung am aufrechten Kühler im Paraffinbade erhitzt. Ich steigerte, da bei 100 und 120° keine Einwirkung ersichtlich war, die Temperatur allmählig bis 150° und darüber, indem ich schliesslich noch die Vorsicht gebrauchte, das Kühlrohr vermittelst einer damit luftdicht verbundenen, entsprechend laugen Glasröhre unter Quecksilberschluss zu legen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen kann man bemerken, wie nach Verlauf von etwa 2 Stunden das Natrium die ersten Spuren der eintretenden Reaction zeigt, welche sich nun in einem Zeitraum von 1—2 Stunden vollständig vollendet. Durch sorgfältiges Fractioniren des gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches erhielt ich neben regenerirtem Mesitylen etwa 10 Grm. flüssigen Kohlenwasserstoff von schwachem, angenehm aromatischen Geruch, welcher constant bei 192—194° siedete, Natrium völlig blank liess und in Kältemischungen nicht erstarrte. Ein Theil des Kohlenwasserstoffs wurde mit einem Ueberschuss von Brom behandelt. Man muss hierbei recht vorsichtig verfahren, da die Einwirkung des Broms eine ungewöhnlich energische ist, der Art, dass jeder zu dem Kohlenwasserstoff fließende Tropfen lebhaftes Zischen und Umherspritzen der Flüssigkeit verursacht.

Das erhaltene Produkt war schwer löslich in kaltem, viel leichter in siedendem Alkohol, von welchem 500 CC. ziemlich rasch 3 Grm. trockner Bromverbindung völlig lösten. Tribrommesitylen ist auch in kochendem Alkohol bei Weitem schwerer löslich.

Die Bromverbindung krystallisirte aus ihrer alkoholischen Lösung in prachtvoll glänzenden Nadeln. Da bei dreimaliger Umkrystallisation ihr Schmelzpunkt constant bei 199° beobachtet wurde, so unternahm ich eine Brombestimmung derselben.

0.2426 Grm. gaben 0.3148 Ag Br entspr. 0.1339 Br.

Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2$.
55.19 pCt. Br.	54.78 pCt.

Allen hier mitgetheilten Angaben zufolge unterliegt es wohl kaum einem Zweifel, dass durch Behandlung von Monobrommesitylen, Jodmethyl und Natrium unter den eben beschriebenen Bedingungen ein mit dem Durol isomeres, flüssiges Tetramethylbenzol (β -Tetramethylbenzol) entsteht. Die Derivate desselben gedenke ich einem eingehenderen Studium zu unterziehen.

Göttingen, März 1875.