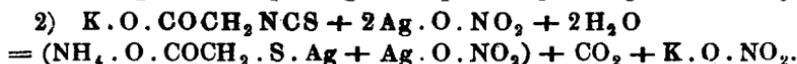
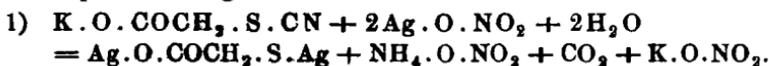


wenn das Barytsalz und Quecksilberchlorid zusammengemengt werden. Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Wird eine Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd in grossem Ueberschuss versetzt, so entsteht kein Niederschlag. Nach Verlauf einer Zeit oder beinahe sogleich beim Erhitzen krystallisirt ein Salz in langen, feinen Nadeln aus, das in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich ist. Den Analysen und Eigenschaften gemäss hat es folgende Zusammensetzung:  $\text{NH}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{Ag} + \text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ , silberthioglycolsäures Ammoniumoxyd in Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd. Ausser den Analysen sprechen folgende Reactionen für diese Zusammensetzung. Bei der Bildung des Salzes geht gerade die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes als Kohlensäure weg. Mit Schwefelsäure und Eisenvitriol giebt das Salz deutliche Reactionen auf Salpetersäure. Nach Behandlung mit Kalihydrat, wobei starke Ammoniakentwicklung stattfand, und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde mit Jodkaliumstärke keine blaue Farbe gewonnen. Das Salz kann somit keine salpetrige Säure enthalten. Nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Extraction mit Aether wurde die Thioglycolsäure gewonnen. Das Salz verpufft schliesslich beim Erhitzen und giebt nahezu doppelt so viel Stickstoff, volumetrisch bestimmt, als durch Glühen mit Natronkalk. Von Interesse ist die Vergleichung der Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf die isomeren Rhodan- und Sinapinverbindungen. Man hat:



Ich hebe schliesslich hervor, dass die Umlagerungen, die in dem Vorgehenden erwähnt sind, ohne Zweifel in einem Neutralitätsstreben ihre Ursache haben, weil sie entweder durch Einwirkung von Säuren oder Basen oder Salzen der Metalle die zum Schwefel grosse Vereinigungsbegier haben, vor sich gehen.

Lund, im Juni 1877.

### 352. Paul Jannasch: Darstellung des Durols vom Parabibrombenzol aus.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Um einige Aufschlüsse über die Constitution des Bibromparaxydols zu erzielen, unternahm ich eine Substituierung seiner beiden Bromatome durch Methylgruppen. Entstand hierbei das von mir vor zwei Jahren entdeckte flüssige Tetramethylbenzol [ $\beta$ -Tetramethylbenzol: Aus Mono-

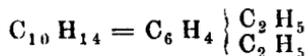


lauge gereinigte und darnach mit heissem Wasser gewaschene, rohe geschmolzene Krystallmasse braucht man bloss noch zwischen Pliesspapier vollkommen trocken zu pressen, um sie direct weiter verarbeiten zu können. Die Ausbeute bleibt wenig hinter der theoretischen zurück und das Produkt ist so rein, dass selbst die beim Umkrystallisiren einer grösseren Menge (etwas über 60 Gr.) desselben aus Alkohol erhaltenen, letzten, schliesslich eingetrockneten Mutterlaugen noch die schönen Tafelkrystalle des p-Bibrombenzols und den constanten Schmelzpunkt  $89^{\circ}$  aufweisen. Zeitweilig bemerkte ich in solchen Laugen die Bildung langer, klarer, ziemlich compacter Spiesse; dieselben besaßen aber denselben Schmelzpunkt.

Die Ausbeute an Paraxylyl durch Behandlung des Bibrombenzols mit Jodmethyl und Natrium fällt sehr reichlich aus [durchschnittlich je nach mehr oder weniger gewissenhafter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaassregeln 30—50 pCt.], und ist somit diese Darstellung des noch wenig studirten p-Dimethylbenzols als die vorläufig beste zu empfehlen, wenigstens als die am sichersten und dabei auch ziemlich rasch zum Ziele führende. Der Paraxylylgehalt der verschiedenen im Handel vorkommenden  $C_8H_{10}$ -Gemenge dürfte wohl voraussichtlich sehr schwankenden Verhältnissen je nach den Entstehungsbedingungen im Grossen unterliegen, und aus diesem Grunde die in einem der letzten Hefte dieser Berichte von Jacobsen angegebene Isolirung des Paraxylyls aus Theeröl nicht immer Material, Zeit und Arbeit lohnen. Als das beste Mengenverhältniss bei der Synthese erwiesen sich mir 50 Gr. Bibrombenzol auf 80 Gr. Jodmethyl ( $1\frac{1}{2}$  Aeq.) und 25 Gr. Na (5 Aeq.). Eine Verdünnung des Gemisches mit Benzol anstatt des Aethers kann ich für diesen speciellen Fall, wo bei Aetherverdünnung die Reaction von selbst sich einleitet und ruhig vollendet, nicht anrathen, da gerade die Gegenwart von Benzol die Umsetzung in der Kälte verhindert und eine mehrstündige Erhitzung im Paraffinbade am aufgerichteten Kühler nöthig macht. Von sechs mit dem angegebenen Synthesegemisch in Benzollösung beschickten und mit Steigröhren versehen, in Wasser stehenden Kolben zersetzte sich nur der Inhalt des einen derselben und zwar erst bei einer etwas über  $30^{\circ}$  liegenden Temperatur des Kühlwassers von selbst. Nach zweibis dreimaligem Durchfractioniren des resultirenden Kohlenwasserstoffgemenges (Benzol, Xylol und hochsiedende, ölige Produkte neben äusserst geringen Mengen von Toluol) erstarrte das zwischen  $133$  und  $140^{\circ}$  übergehende Destillat in Eiswasser so gut wie vollständig; einen geringen, noch flüssig bleibenden Antheil giesst man rasch ab, schmilzt die zurückbleibende, harte Krystallmasse von neuem und wiederholt die Operation des Ausgefrierens vielleicht noch ein- oder zweimal, um über ein absolut reines Produkt zu verfügen. Aus einem so gereinigten Material wurde das Bibromderivat dargestellt; auch hierbei rathe ich

den entsprechenden Jodzusatz nicht zu vergessen, um die sonst erhebliche Bildung flüssiger, die Augen stark angreifender Nebenprodukte zu umgehen. Die in bekannter Weise gereinigte und aus Alkohol<sup>1)</sup> krystallisirte Verbindung (Schmelzp.  $75.5^{\circ}$ ) wurde nach der in diesen Berichten schon früher ausführlich beschriebenen Methode<sup>2)</sup> (Erhitzung des Synthesegemisches im Paraffinbade am aufgerichteten Kühler) methylirt. Die Hitze des Paraffinbades steigert man zweckmässig bald auf  $160-170^{\circ}$ , bei welcher Temperatur die Reaction nach etwa einer Stunde eintritt und von da ab stetig bis zu ihrer Vollendung weiter schreitet. Aus dem so gewonnenen Kohlenwasserstoffgemenge konnte das Durol durch fractionirte Destillation leicht abgeschieden werden. 50 Gr. Bibromverbindung lieferten etwas mehr als 3 Gr. Durol, das an seinem Siedepunkte ( $190-191^{\circ}$ , ohne Na anzugreifen), seinem Schmelzpunkte ( $80^{\circ}$ ), sowie an seiner Krystallform leicht und sicher als solches charakterisirt werden konnte. Die genommenen Mischungsverhältnisse waren 25 Gr. Bibromverbindung auf 40 Gr. Jodmethyl ( $2\frac{1}{2}$  Aeq.) und 11 Gr. Na (5 Aeq.) bei möglichst geringer Benzolverdünnung. Ein zwischen  $160-170^{\circ}$  siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff war in zu geringer Menge entstanden, um ihn völlig von beigemengten Durolantheilen zu befreien und durch Monobromirung als Pseudocumol zu erkennen.

Die bequeme Art, womit sich Paraxylole rasch und in grösserer Menge herstellen lässt, hat mich bestimmt, einen meiner Schüler, Hrn. Aschenbrandt, zu veranlassen, das Para-Diäthylbenzol



aus Bibrombenzol, Bromäthyl und Natrium synthetisch aufzubauen und mehrere Derivate desselben eingehender zu studiren.

Das Studium der hauptsächlichsten Abkömmlinge des Eingangs erwähnten, mit dem Diäthylbenzol isomeren  $\beta$ -Tetramethylbenzol, welches man sich aus Monobrommesitylen leicht in grösserer Menge verschaffen kann, ist von Hrn. Bielefeldt im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden.

Göttingen, im Juli 1877.

<sup>1)</sup> Woraus sie je nach der Concentration der Lösung in Blättern, dünnen Tafeln oder langen Spiessen von inattem Aussehen anschießt.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VII, 962 und VIII, 355.