

Die Elimination des Chlors aus dem Chloride  $C_{10}H_{16}Cl_2$  erfolgt demnach unter Bildung complicirt zusammengesetzter, chlorhaltiger Körper, welche als Zwischenprodukte stets auftreten, wenn die Oxydation des Chlorids nicht bis zum vollständigen Lösen desselben fortgesetzt wurde.

Schliesslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich dem Lehramtsandidaten Hrn. Adalbert Vangel für seine eifrige und fachkundige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit erwiesen, hiermit meinen Dank ausdrücke.

Budapest, 20. Februar 1879.

#### 84. E. Ador und A. Rilliet: Ueber durch Einwirkung von Chlormethyl auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### II. Trimethylbenzol.

In einer früheren Abhandlung <sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass man bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid hauptsächlich Metaxylole erhält, gemischt mit ungefähr 5 pCt. Paraxylole, dagegen kein Orthoxylole.

Indem man die zwischen 150 und 170° siedenden Portionen fractionirt, erhält man 2 Theile, von denen der eine hauptsächlich von 158—163.5°, der andere von 163.5—167° siedet.

Die Analyse hat folgende Resultate gegeben:

	1. Portion	2. Portion
C	89.09 pCt.	89.97 pCt.
H	10.12 -	10.06 -

Für die Formel  $C_6H_3(CH_3)_3$  berechnet sich

C	90 pCt.	H	10 pCt.
---	---------	---	---------

Um die Trimethylbenzole zu identificiren und zu bestimmen, welches die Isomeren sind, welche sich in der Reaction bilden, haben wir uns zweier Methoden bedient, der Umwandlung in Trinitroderivate und 2) der Einwirkung der Schwefelsäure nach der Methode von Jacobsen <sup>2)</sup>.

Ein Theil der Fraction, welche zwischen 158 und 163.5° siedete, wurde tropfenweise in ein Gemisch von 1 Th. conc. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure gegossen. — Um die Reaction zu beendigen, erwärmt man schwach, wäscht dann mit Wasser und kohlen-saurem

<sup>1)</sup> Archives des Sci. phys. et nat. LXIII, 159; diese Berichte XI, 1627.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 256.

**Natrium.** Nach wiederholten Krystallisationen aus Alkohol und Benzol haben wir Trinitropseudocumol in zu Sternen gruppirten Nadeln erhalten mit dem Schmelzpunkt  $185^{\circ}$ ; ebenso das Trinitropseudomesitylen auch in Nadeln (Schmp.  $232^{\circ}$ ), welche weniger löslich in heissem Alkohol als die Erstern waren.

Es bleibt im Alkohol noch ein löslicheres Produkt, welches, von Neuem mit dem Gemisch der Säuren behandelt, dieselben Produkte, neben etwas Trinitroxylol und sehr wenig von einem tiefer (zwischen  $90-130^{\circ}$ ) schmelzenden Produkt liefert. Die 2 Isomeren scheinen in dieser Fraction in nahezu gleichen Quantitäten vorzukommen. — Dagegen haben wir keine sichern Spuren von einem Nitroderivat gefunden, welches von einem dritten Trimethylbenzol herkommen könnte.

Für die Behandlung mit Schwefelsäure nahmen wir einen Theil der Fraction  $163.5-167^{\circ}$ , deren Menge drei Mal grösser war als die der Erstern, und lösten in einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure. Das Produkt wurde in die Hälfte seines Volumens Wasser gegossen und in der Wärme mit Natriumcarbonat neutralisirt. Die beim Erkalten abgesetzten Krystalle schlossen die ganze organische Substanz in sich. Nach sorgfältigem Trocknen wurden sie in Mengen von 60 g mit gleichen Mengen Phosphorpentachlorid behandelt, und nachdem alles Phosphoroxychlorür verjagt war, behandelte man die Produkte mit Ammoniak in der Kälte.

Nach und nach setzten sich Krystalle ab, welche in Natronlauge gelöst, von Neuem mit Salzsäure gefällt und schliesslich in Alkohol gelöst wurden. Beim Abdampfen erhält man zuerst Krystalle, welche gereinigt bei  $176^{\circ}$  schmelzen und das Amid der reinen Sulfopseudocumolsäure sind. Durch weiteres Krystallisiren aus den Mutterlaugen erhält man die entsprechende Verbindung des Mesitylens  $C_6H_2(CH_3)_3SO_2NH_2$  in Form seidenartiger, weisser Nadeln, bei  $141^{\circ}$  schmelzend. — Die Mutterlaugen enthalten nichts anderes mehr, und das Verhältniss der 2 Isomeren ist ungefähr 15—20 pCt. Mesitylen und das Uebrige Pseudocumol. — Diese Thatsachen scheinen anzuzeigen, dass das Pseudocumol sich aus dem Metaxylole in grösserer Menge bildet als das Mesitylen, wenigstens unter den Bedingungen, unter denen Chlormethyl eingewirkt hat, d. h. gegen  $80^{\circ}$ ; die kleine Menge von Paraxylole, welche wir früher erhalten hatten, und welche durch Einführung einer Methylgruppe nur Pseudocumol geben kann, würde in der That nicht genügen, die in dem Gemisch vorkommende, verhältnissmässig so grosse Menge Pseudocumol begreiflich zu machen.

Das Fehlen eines dritten Trimethylbenzols wie auch des Orthoxyloles, welches wir schon constatirt hatten, hängt vielleicht damit zusammen, dass diese Verbindungen geeigneter sind, mit Chlormethyl in

Reaction zu treten und sich sehr leicht in fünf- und sechsfachmethylirte Derivate umformen lassen.

### III. Tetramethylbenzol.

Die von 185—204° siedende Portion musste das Tetramethylbenzol enthalten. Durch mehrmaliges Fractioniren kann sie nicht gereinigt werden; jede Portion enthält ein Oel und einen krystallinischen Körper. — Wir versuchten zuerst sie durch Kälte zu trennen, kühlten jede Portion bis  $-18^{\circ}$  ab und filtrirten die kalte Flüssigkeit, ohne dass es uns gelang, das Feste vom Flüssigen zu trennen. Dagegen lässt sich das Feste leicht von der kleinen Menge Oel, welche es zurückhält, durch ein oder zwei Krystallisationen aus Alkohol, in dem es sehr löslich in der Hitze, sehr wenig bei  $-10^{\circ}$  ist, trennen. Auf diese Weise gereinigt, schmolzen die Krystalle bei  $79-80^{\circ}$ , siedeten bei  $193-195^{\circ}$  und besaßen auch die Eigenschaften des Durols, obgleich Fittig und Jannasch für diesen Körper einen etwas niedrigeren Siedepunkt angeben.

Der Körper wurde vollständig identificirt durch die Darstellung seines Dibromürs, welches in Form langer Nadeln erhalten wurde, die wenig löslich in kaltem Alkohol waren und bei  $200^{\circ}$  schmolzen. Aus demselben wurde mittelst rauchender Salpetersäure in der Kälte das Nitroderivat bereitet. Letzteres bildet kurze, prismatische Nadeln, welche bei  $209^{\circ}$  schmelzen (Fittig giebt  $205^{\circ}$  an). — Das Durol bildet weitaus den grössten Theil des Produktes und stammt wahrscheinlich vom Pseudocumol her, welches methylirt worden ist.

Um die Krystalle vollständig von der Flüssigkeit zu trennen, haben wir zur Behandlung mit Schwefelsäure Zuflucht genommen, welche das Oel (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Substanz) in der Kälte löst, nicht aber die Krystalle. Die auf diese Weise getrennte Flüssigkeit giebt mit Wasser behandelt eine kleine Menge Oel; man neutralisirt mit Natronlauge und trennt durch fractionirte Krystallisationen das organische Produkt vom schwefelsauren Natrium. — Die Krystalle bilden zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei  $200^{\circ}$  mit Salzsäure behandelt einen flüssigen, bei  $170-195^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoff geben.

In drei Fractionen geschieden, siedet der grösste Theil von 185 bis  $190^{\circ}$ , und ergab derselbe bei der Analyse: Substanz = 0.2760,  $\text{CO}_2$  = 0.9083,  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.2540, entsprechend 89.31 pCt. Kohlenstoff und 10.22 pCt. Wasserstoff.

Die Theorie verlangt für Tetramethylbenzol

C 89.55 pCt.                      H 10.44 pCt.

Dieser Kohlenwasserstoff giebt beim Abkühlen bis auf  $-18^{\circ}$  keine Spur von Krystallen; bromirt giebt er ein in kaltem Alkohol wenig lösliches und bei  $199^{\circ}$  schmelzendes Dibromderivat.

Das mit Hilfe rauchender Salpetersäure in der Kälte erhaltene Nitroderivat schmilzt bei 165°. Es krystallisirt aus Alkohol in kurzen, prismatischen Nadeln. Auf höhere Temperatur erhitzt, sublimirt es und zersetzt sich schnell.

Diese verschiedenen Eigenthümlichkeiten scheinen dem  $\beta$ -Durol, welches von Jannasch<sup>1)</sup> durch Einwirkung des Jodmethyls auf Monobromesitylen in Gegenwart von Natrium erhalten wurde, zu entsprechen, obschon er einen etwas verschiedenen Siedepunkt 192—194° und für das Nitroderivat keinen Schmelzpunkt angiebt. Der von Jannasch angegebene Siedepunkt ist etwas höher als der unserige und rührt vielleicht von etwas beigemengtem, festen Durol her.

Diese Untersuchungen haben uns die unbekanntenen Methylbenzole, welche wir in dem Gemisch zu finden hofften, nicht geliefert; wir hoffen sie indessen aus dem Orthoxylol, welches wir zu diesem Zwecke dargestellt haben, und welches wir in Gegenwart von Chloraluminium mit Chlormethyl behandeln werden, zu erhalten.

Wir haben ebenso die zwei andern Xylole dargestellt, wie auch das Pseudocumol und Mesitylen und zwar ganz rein, um die verschiedenen Verhältnisse der isomeren Kohlenwasserstoffe, die sich in dieser Reaction bilden, zu finden.

#### IV. Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol.

Das Pentamethylbenzol ist eine gegen 230° siedende, im Eis krystallisirende Flüssigkeit, die in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure löslich ist.

Das Hexamethylbenzol, welches man durch denselben Process erhält, ist fest, weiss, krystallisirt, schmilzt gegen 150° und siedet bei 260°. Es löst sich nicht in conc. Schwefelsäure.

Genf, im Januar.

#### 85. Hermann W. Vogel: Ueber die photographische Beobachtung des Sauerstoffspectrums.

(Eingegangen am 17. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr Professor Paalzow, der jüngst das Spectrum des reinen, durch Elektrolyse der Schwefelsäure erhaltenen, in einer Geissler-Röhre bei schwachem Druck eingeschlossenen und durch einfachen Induktionsfunken leuchtend gemachten Sauerstoffs in dem leicht sichtbaren Theil von Roth bis Hellblau eingehend beobachtet und beschrieben hat<sup>2)</sup>, gab mir eine dankenswerthe Gelegenheit, das Spectrum desselben

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 355.

<sup>2)</sup> Monatsberichte der Berliner Akademie 1878, Sept. und Oct. pag. 205.