

geht dieses Gas schon nach wenigen Minuten, und nach Hinzufügen eines Tropfens Kalilauge sogleich und vollständig in Oxamid über, welches sich in schneeweissen, manchmal bis 6 mm langen Nadeln ausscheidet, wobei gleichzeitig molekularer Sauerstoff entweicht. Die Reaktion verläuft quantitativ — es bilden sich gar keine Nebenprodukte — und kann als Vorlesungsversuch dienen. Die Cyanwasserstoffsäure giebt dabei, wie es schon Atfield beobachtet hatte, auch Oxamid, aber nach meinen Untersuchungen bilden sich dabei auch Nebenprodukte. Man braucht auch keineswegs ganze Monate zu warten, um die Bildung des Oxamids zu constatiren, jedenfalls ist aber dazu die Zeit von einigen Stunden erforderlich. Da aber Formamid mit Wasserstoffsperoxyd kein Oxamid liefert, so bin ich der Meinung, dass bei der Reaktion zuerst ein Theil des Cyanwasserstoffs in Cyan übergeführt wird:  $2\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + (\text{CN})_2$ , und erst das so gebildete Cyan in Oxamid übergeht.

Meine Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Schwefelverbindungen, Rhodanide und Senföle sind soweit vorgeschritten, dass ich darüber werde bald berichten können.

Lemberg in Galizien, Universitätslaboratorium.

#### 66. Oscar Jacobsen: Bromsubstitutionsprodukte des Paraxylois.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]  
(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Monobromparaxylois ist von Jannasch<sup>1)</sup> als eine bei 199.5—200.5 siedende Flüssigkeit beschrieben worden, die in der Kälte zu einer bei 9—10<sup>0</sup> schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Ich bin zweimal in die Lage gekommen, mir grössere Mengen dieses Körpers im Zustande höchster Reinheit verschaffen zu müssen, nämlich vor drei Jahren für die Synthese der Isoxylylsäure<sup>2)</sup> und neuerdings für die Vergleichung mit einem aus käuflichem Orthoxylois in geringer Menge als Verunreinigung erhaltenen Bromxylois<sup>3)</sup>.

Beide Male entsprach mein Monobromparaxylois insofern nicht der von Jannasch gegebenen Beschreibung, als es mir nicht gelang, das-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 82; vergl. diese Berichte XVII, 2709.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2110.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2372.

selbe durch Abkühlen auf  $-15^{\circ}$  zum Erstarren zu bringen. Gelegentlich meiner erwähnten Arbeit über die Bromorthoxylole habe ich das Monobromparaxylole und einige seiner Derivate näher untersucht und, nachdem ich auf seine Reindarstellung die äusserste Sorgfalt verwandt hatte, glaubte ich meine abweichende Beobachtung kurz erwähnen zu müssen.

Das Paraxylole, von welchem ich ausging, bildete schöne, grosse Krystalle, die bei  $13-14^{\circ}$  schmolzen, und von denen bei wochenlanger Aufbewahrung in einem Zimmer, dessen Temperatur häufig auf  $+10^{\circ}$  stieg, auch nicht ein Tropfen Flüssigkeit abfloss. Um es nach dem Schmelzen zum Erstarren zu bringen, war keineswegs die Anwendung von Eiswasser erforderlich.

200 g dieses Paraxyloles destillirten bei einem Barometerstand von 748 mm vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen  $137.5$  und  $138^{\circ}$ .<sup>1)</sup> (Völlig reines Metaxylole siedete unter denselben Bedingungen bei  $138.9-139^{\circ}$ .)

106 g dieses Paraxyloles wurden wie gewöhnlich unter Jodzusatz bromirt. Das Brom enthielt nur Spuren von Chlor. Das gewaschene Rohprodukt war durch Fraktioniren sehr leicht vollständig von dem unangegriffenen kleinen Rest des Paraxyloles zu befreien, viel weniger leicht von den letzten Spuren des immer nebenher entstehenden Dibromparaxyloles. Ich wiederholte die Destillation so oft, bis auch die bis zuletzt zurückbleibenden wenigen Gramme den Bromgehalt des Monobromderivats zeigten.

Das so erhaltene Produkt war völlig frei von in den Seitenketten bromirten Derivaten. Warme, aus Natrium bereite Natronlauge entzog ihm keine Spur von Brom.

Es siedete unter 755 mm Druck bei  $205.5^{\circ}$  (an einem ganz eintauchenden Thermometer, an welchem Naphtalin bei  $217.5^{\circ}$  siedete). Bei der langsamen Destillation der erhaltenen 94 g stieg der Siedepunkt von Anfang bis zu Ende noch nicht um einen halben Grad.

Da dieses Monobromparaxylole bei  $-10$  bis  $-15^{\circ}$  nicht fest wurde, führte ich dasselbe in seine krystallisirbare Sulfonsäure, in deren Baryum- und Natriumsalz und endlich in ihr Amid über. Alle diese Verbindungen krystallisiren sehr gut und sind für eine eventuelle Reinigung des Bromparaxyloles vorzüglich geeignet. Der Schmelzpunkt des Sulfamids ( $206^{\circ}$ ) war völlig constant. Das aus dem Natriumsalz wie das aus dem Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure wieder abgesprengte Monobromparaxylole stimmte im Siedepunkt auf's Schärfste mit dem ursprünglichen überein und — wurde in der Kälte ebenso wenig fest, wie jenes. Die Präparate verweilten wochenlang in einer

<sup>1)</sup> Quecksilberfaden, wie bei allen Angaben, ganz im Dampf.

fast immer unter 0° bleibenden Temperatur, sie wurden stundenlang auf — 10 bis 15° abgekühlt, ohne zu erstarren.

Nach der Entgegnung von Jannasch habe ich nochmals 100 g Paraxylol bromirt und wieder genau dasselbe Resultat erzielt.

Trotzdem ist die Angabe von Jannasch, dass das Monobromparaxylol in der Kälte fest wird und bei etwa 9° schmilzt, durchaus richtig und sein Protest berechtigt.

Als ich nämlich mein Bromparaxylol während der strengen Januarkälte im Freien stehen liess, erstarrte der Hauptvorrath in einer Nacht, deren Temperaturminimum — 12° betrug, zu einer durchaus festen, harten Masse. Die aus dem Natriumsalz und dem Amid der Sulfonsäure erhaltenen Präparate, die in Glasröhren eingeschmolzen waren, blieben auch jetzt, selbst beim Schütteln, flüssig, erstarrten aber sofort ebenso vollständig, als ein Krystallkörnchen hineingeworfen wurde. Der Schmelzpunkt lag bei allen drei Antheilen zwischen 8.8 und 9.0°. Während des Aufthauens der Hauptmenge blieb ein hineingestelltes Normalthermometer constant bei 8.9°. Durch theilweises Aufthauen und Abfliessenlassen konnte der Schmelzpunkt des Restes nicht über 8.9—9.0° hinaus erhöht werden.

Dieser Schmelzpunkt stimmt also mit dem von Jannasch angegebenen hinreichend genau überein. Zweifellos würden unsere Präparate unter gleichen Bedingungen an einem und demselben Thermometer auch denselben Siedepunkt zeigen.

Dibromparaxylol.  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$ . Jannasch hat aus diesem Dibromparaxylol Durol dargestellt<sup>1)</sup>, so dass später mit der Constitution des Durols auch diejenige dieser Verbindung bekannt wurde.

Den Schmelzpunkt dieser aus Alkohol in grossen Blättern oder langen, flachen Nadeln krystallisirenden Verbindung fand ich in vollständigster Uebereinstimmung mit Jannasch bei 75.5°. Der Siedepunkt liegt bei 261°. Wenn jene zunächst erhaltenen Krystalle wochenlang unter der alkoholischen Mutterlauge verweilen, so verwandeln sie sich allmählich in derbe, durchsichtige Krystalle, welche ihrem Habitus nach oft für reguläre Oktaëder gehalten werden könnten, aber in Wirklichkeit dem triklinen System angehören. Sehr grosse Krystalle dieser Art bildet das Dibromparaxylol, wenn es sich langsam aus seiner Lösung in der folgenden Verbindung ausscheidet.

Ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Dibromparaxylol entsteht in geringer Menge neben dem festen. Das durch Auskneten mit Wasser und Kalilauge gewaschene Rohprodukt wird mit wenig Alkohol zerrieben und vor der Saugpumpe mit Alkohol gewaschen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1357.

Das theils vom Alkohol gelöste, theils unter der alkoholischen Flüssigkeit als schweres Oel sich ansammelnde flüssige Dibromderivat kann durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen von dem beigemengten festen befreit werden.

In einer für die ganz vollständige Reinigung und die Constitutionsbestimmung genügenden Menge habe ich mir bisher diese Verbindung nicht verschaffen können. Sie siedet zwischen 260 und 264°. Ich beeeile mich hinzuzufügen, dass sie in einer Kältemischung fest wird.

Ein Tribromderivat lässt sich durch direktes Bromiren aus dem Paraxylole ebensowenig gewinnen, wie aus dem Orthoxylole. Bei Anwendung der dafür erforderlichen Menge Brom erhält man nur Di- und Tetrabromparaxylole.

Tetrabromparaxylole ist selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Aus heissem Toluole krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, die bei 253° schmelzen. Es siedet fast unzersetzt bei ungefähr 355°.

### 67. A. Thöl: Ueber das symmetrische *m*-Xylidin und das entsprechende Xylenole.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den sechs möglichen Xylenolen sind vier aus den betreffenden Xyloleulfonsäuren dargestellt worden.<sup>1)</sup> Unbekannt sind bisher das 1, 2, 3 Orthoxylenole und das 1, 3, 5 Metaxylenole. Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Jacobsen die Darstellung des letzteren Xylenols aus dem betreffenden Xylidin unternommen.

Wroblewsky<sup>2)</sup> lehrte ein Metaxylydin kennen, welches von dem am längsten bekannten 1, 3, 4 Metaxylydin verschieden ist, und von welchem er die Vermuthung aussprach, dass es die symmetrische Verbindung sei. Wroblewsky hat es unterlassen, zur Begründung dieser Vermuthung darauf hinzuweisen, dass sein Xylidin in seinen Eigenschaften auch mit dem von Schmitz<sup>3)</sup> aus der *p*-Amidomesitylensäure gewonnenen 1, 2, 3 Metaxylydin nicht übereinstimmt, wonach es ohne Weiteres als das symmetrische anzusprechen wäre. Da in der

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte XI, 23.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 91.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 179.