

Aus der obigen Tabelle geht hervor, dass in den besten Sorten der Theeingehalt wächst, aber dies zeigt sich noch deutlicher, wenn wir das Verhältniss des Theïns zum Gesamtgehalt an Tannin und Gährungsproducten im Thee betrachten. Nehmen wir z. B. die Thees No. 11 und No. 22; ihr Gehalt an Theïn erscheint auf den ersten Blick gleich; in Wirklichkeit aber sind diese Thees von ganz verschiedener Qualität. Wir brauchen nur auf ihre Beziehung zu einander zu blicken, um zu erkennen, dass zwischen ihnen eine grosse Verschiedenheit besteht. Im Thee No. 11 ist das Verhältniss des Theïns zum Gesamtgehalt an Tannin gleich 19.79 pCt., im Thee No. 22 beträgt dasselbe 23.05 pCt.

Je höher also das Verhältniss des Theïns zum Gesamtgehalt an Tannin und Gährungsproducten in einem Thee ist, um so werthvoller ist derselbe. Je regelmässiger die Gährung, um so besser der Thee. Die Regelmässigkeit der Gährung wird erkannt an dem Gehalt des Thees an Gährungsproducten.

Ich hoffe bald Gelegenheit zu haben, die Resultate der Untersuchung dieser Producte im Einzelnen mitzutheilen.

316. E. Noelting und G. A. Palmar: Ueber das Vorkommen von Aethylbenzol im technischen Xylol.

[Mittheilung aus der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Vorkommen des Aethylbenzols im Steinkohlentheer war bis jetzt noch nicht beobachtet worden, obgleich schon seit Jahren bekannt ist, dass der Benzolvorlauf Aethylalkohol enthält¹⁾. Vor längerer Zeit, als einmal versucht wurde, aus technischem Xylol nach der Jacobson'schen Methode²⁾ Paraxylol zu isoliren, wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, welcher bei 134°—138° siedete, und selbst in einem starken Kältegemisch nicht krystallisiren wollte. Diese Eigenschaft und der für Xylol etwas niedrige Siedepunkt erweckten in uns die Vermuthung, dass Aethylbenzol in demselben enthalten sei, und eine nähere Untersuchung bestätigte diese Ansicht.

¹⁾ Witt, diese Berichte X, Ref. 222.

²⁾ Diese Berichte X, 1009.

Die Trennung des Aethylbenzols von den Xylole ist eine sehr einfach und leicht auszuführende Operation, Dank einer von Friedel und Crafts aufgefundenen Methode¹⁾. Diese Forscher benutzen dieselbe bei der Untersuchung der Umwandlung, welche das Toluol unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids erleidet, eine Reaction, bei welcher einerseits Benzol, andererseits Xylole und Aethylbenzol entstehen.

Die Methode von Friedel und Crafts beruht auf der von ihnen gemachten Beobachtung, dass Brom bei Gegenwart von Jod die Xylole in Tetrabromderivate überführt, welche in Ligroïn schwer löslich sind, während Aethylbenzol, unter den gleichen Bedingungen in eine in Ligroïn sehr leicht lösliche, ölige Dibromverbindung verwandelt wird. Das Dibromäthylbenzol liefert dann bei weiterer Behandlung mit Brom, unter Zusatz von Aluminiumbromid oder -chlorid, ein Pentabromäthylbenzol, welches bei 141.5° schmilzt und sich durch Krystallisation aus Benzol oder Ligroïn leicht rein erhalten lässt.

Um Aethylbenzol aus unserm Xylol zu isoliren, haben wir nur nöthig gehabt, genau nach den Angaben von Friedel und Crafts zu arbeiten.

Wir trugen 6.217 g des Xylols in 62 g Brom, in welchem vorher 6 g Jod gelöst waren, ein, liessen 24 Stunden stehen, und entfernten den Ueberschuss des Broms und das Jod durch Behandeln mit Natronlauge. Das gut ausgewaschene und getrocknete Product wurde sodann mit reinem Ligroïn (Sdp. 80—90°) so lange extrahirt, bis der ungelöste Antheil einen oberhalb 240° liegenden Schmelzpunkt zeigte; derselbe wog 3.472 g. Die Ligroïnlösung hinterliess nach dem Abdestilliren 12 g Rückstand, welcher nun mit 50 g Brom und 2 g Chloraluminium versetzt und 24 Stunden der Ruhe überlassen wurde. Nach dem Waschen (zuerst mit Natronlauge, sodann mit Wasser) und Trocknen wog die Substanz nun 21 g. Dieselbe wurde in Petroleumäther gelöst und fractionirt krystallisirt, wobei folgende Antheile erhalten wurden.

1. Schöne, weisse Nadeln, Schmp. 135—136° (Pentabromäthylbenzol)	15.1 g
2. Zwischenproduct, schwer zu reinigen; Schmp. 144 bis 160°	1.8 >
3. Product von hohem Schmelzpunkt (255—260°); schwer löslich in Ligroïn, aus Benzol in kleinen Warzen krystallisirend. (Tetrabromxylol) . . .	1.5 >
4. Harziger, unkrystallisirbarer Rückstand, sehr leicht löslich in Ligroïn	2.72 >
	<hr/> Total 21.12 g

¹⁾ Compt. rend. 101, 1218.

Addiren wir die gleichartigen Producte von dieser und der ersten Operation zusammen, so haben wir:

1. TetrabromxyloI aus I.	3.472 g
2. Schwer löslicher Antheil aus II.	1.5 »
	Zusammen 4.972 g

was 1.225 g Xylol entspricht

3. Pentabromäthylbenzol.	15.1 g
Zwischenproduct Schmp. 144—160°	1.79 »
Rückstand	2.72 »
	Zusammen 19.61 g

entsprechend 4.15 g Aethylbenzol.

Dieser macht zusammen 5.375 g; der Unterschied mit dem Ausgangsproducte beträgt 0.842 g, welche bei den vielen Operationen verloren gegangen waren. Das so erhaltene Pentabromaethylbenzol stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Friedel und Crafts beschriebenen vollkommen überein, bis auf den Schmelzpunkt, den wir um einige Grade niedriger fanden. Wir stellten zum Vergleich das Bromderivat aus käuflichem Aethylbenzol dar, welches noch durch Fractioniren gereinigt war, fanden ihn aber auch hier nicht höher. Im Uebrigen erwiesen sich die beiden Producte als völlig identisch.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden					
für $C_6 Br_5 (C_2 H_5)$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	19.2	19.7	—	—	—	—	— pCt.
H	1.0	1.04	—	—	—	—	»
Br	79.8	—	79.25	79.86	79.82	79.57	79.44 »

Die Analysen I.—IV. wurden mit dem Bromderivate aus unserem Kohlenwasserstoff, V. und VI. mit demjenigen aus Aethylbenzol ausgeführt. II. war nach Carius gemacht, die übrigen nach Emile Kopp, durch Glühen mit Eisenoxyd, eine Methode, die bei schwer zersetzlichen Körpern sehr zu empfehlen ist.

Aus Obigem geht hervor, dass unser vermeintliches Paraxylol zum Mindesten zu zwei Drittheilen aus Aethylbenzol bestand. Da von diesem Producte aus 1 kg Xylol circa 150 g erhalten waren, so hatte das RohxyloI einen Gehalt von nicht weniger als 10 pCt. Aethylbenzol.

Da das technische Xylol Aethylbenzol enthält, so sollten sich auch im technischen Xylidin Amidoäthylbenzole finden. Dieselben waren aber bislang auch noch nicht darin nachgewiesen worden. Nur im Dictionaire de chimie von Wurtz, Supplement vol II, S. 1662 findet sich die Angabe, dass es Luizet gelungen sei, aus einer grösseren Menge technischen Xylidins (150 kg) fünf Xylidine und ein Amidoäthylbenzol zu isoliren. Näheres über das Verfahren ist aber leider nicht mitgetheilt.

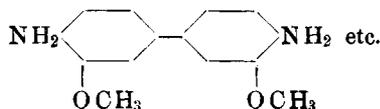
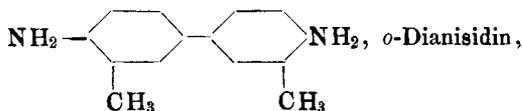
Wir untersuchten ein technisches Xylidin in der Weise, dass wir zunächst mittelst Essigsäure das Metaxylin abscieden, das Mutterlaugenproduct nach Sandmeyer in Monobromxylin überführten, und mit diesem weiter, wie oben beschrieben, verfahren. Es gelang so leicht aus 18 g Xylidin 2.5 g Pentabromäthylbenzol zu isoliren¹⁾.

317. R. Brasch und G. Freyss: Zur Kenntniss der Benzidinfarbstoffe.

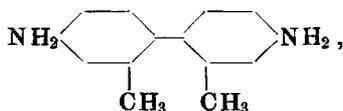
[Mittheilung aus der Chemie-Schule zu Mülhausen i./E.]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Benzidinbasen, in welchen Wasserstoffatome in Metastellung zur Diphenylbindung durch Alkoholradicale, ätherificirte Hydroxylgruppen oder sonstige Substituenten ersetzt sind, wie *o*-Tolidin,



liefern, wie das Benzidin selbst, substantive Baumwollenfarbstoffe, während sich von denjenigen, in denen die Substitution in Orthostellung stattfindet, z. B. *m*-Tolidin,



keine Baumwoll-, sondern nur Wollfarbstoffe ableiten. Sind Wasser-

¹⁾ Obige Arbeit wurde im Sommer 1888 ausgeführt. Seit jener Zeit habe ich von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums verschiedene andere Xylole und Xylidine untersuchen lassen. Es wurde immer Aethylbenzol nachgewiesen, aber ein an demselben so reiches Xylol, ist mir nicht wieder vorgekommen. Da Aethylbenzol um einige Grade niedriger als Xylol siedet, würde man durch Fractioniren in grossem Maassstabe jedenfalls Parthien erhalten können, welche dasselbe in reichlicher Menge enthalten würden. (N.)