

Abbildungen nur für die Jury und für nähere Freundeskreise, nicht aber für die grosse Oeffentlichkeit bestimmt gewesen seien. In dieser Auffassung wurde ich durch die eigene Beobachtung bestärkt, dass die Spectraltafeln von mir unter den Ausstellungsgegenständen der Nürnberger Fabrik nicht aufzufinden waren und dass mehrere Freunde sich in derselben Weise vergeblich darum bemühten¹⁾. Auch ist mir später keine Nachricht darüber zugekommen, dass das Spectralverfahren der Nürnberger Ultramarinfabrik als Ausstellungsgegenstand behandelt oder sonstwie in die Oeffentlichkeit gebracht worden sei. Aus diesen Gründen habe ich geglaubt, den Gegenstand in meinem Bericht nicht erwähnen zu dürfen, so sehr ich auch gewünscht hätte, zur allgemeinen Anwendung des Verfahrens durch Erwähnung desselben etwas beizutragen. Dass die Veröffentlichung nun durch den Autor selber erfolgt ist, verdient gewiss allseitige Anerkennung seiner Fachgenossen.

Marienberg bei Bensheim, 22. März 1876.

**139. E. Wroblewsky: Die Synthese des symmetrischen
Aethyldimethylbenzols.**

(Eingegangen am 30. März.)

Durch Bromiren des Acetoxylics und durch Behandlung des Produktes mit KHO hat Genz (diese Ber. III, 225) das Bromoxylidin erhalten. Beim Durchleiten von NHO^2 durch eine alkoholische Lösung dieses Bromoxylidins habe ich ein neues Bromoxylol dargestellt. Das-selbe siedet bei 204° , erstarrt nicht bei -20° und hat bei 20° das spec. Gew. 1.362. Beim Fractioniren des rohen Bromoxylols wurde nebenbei auch eine kleine Portion eines Dibromoxylols, $\text{C}^8\text{H}^8\text{Br}^2$, welches bei circa 252° siedete, isolirt. Dieses Dibromoxylol ist gleichfalls flüssig und erstarrt nicht bei -20° .

Aus dem so gewonnenen Bromoxylol versuchte ich nach der Methode von Fittig das Trimethylbenzol darzustellen, zu welchem Zwecke ich eine Lösung von $\text{C}^8\text{H}^9\text{Br}$ und von CH^3J in Aether mit Natrium behandelte. Nach zweiwöchentlichem Erwärmen sah die Oberfläche der Natriumstücke stark verändert aus und es wurde aus dem Produkte durch Destillation ein Kohlenwasserstoff erhalten, welcher jedoch auch nach anhaltendem Fraktioniren keine Neigung zu einem constanten Siedepunkte zeigte. Analoge Resultate erhielt ich bei Anwendung von CH^3Br . Ganz anders verhält sich zu Natrium ein

¹⁾ Hr. Wunder, dem ich Obiges zur Einsicht mittheilte, giebt hierüber den Aufschluss, dass die Tafeln anfangs öffentlich ausgelegt gewesen, aber immer von Besuchenden mitgenommen worden seien. Es sei deshalb nothwendig geworden, die noch übrigen Tafeln im Innern des Ausstellungsschrankes niederzulegen.

Gemisch von $C^8 H^9 Br$ und $C^2 H^5 Br$. Schon nach eintägigem Erwärmen verwandelt sich das Natrium in ein feines Pulver und man erhält nach dem Abdestilliren einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C^6 H^3 (C^2 H^5)(CH^3)^2$, welcher constant bei 185^0 siedet, bei -20 flüssig bleibt und bei 20^0 das spec. Gew. 0.861 besitzt. Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes vermittelst Chromsäure findet eine heftige Reaction statt; es bildet sich aber hierbei keine feste Säure und das wässerige Destillat enthält nur Essigsäure. Wendet man aber zur Oxydation HNO^3 an (1 Vol. HNO^3 und 2 Vol. $H^2 O$), so verschwindet nach zwanzigstündigem Erwärmen die ölige Schicht vollkommen und die Flüssigkeit setzt nach dem Erkalten eine bedeutende Menge einer festen Säure ab. Die ganze Menge des so erhaltenen Produktes wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei in das wässerige Destillat eine kleine Quantität einer bei 166^0 schmelzenden Säure, mit allen Eigenschaften der Mesitylensäure, überging. Die in der Retorte zurückgebliebene, mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure löste sich nicht im kalten Wasser und schied sich aus kochendem Wasser in Nadeln ab. Letztere, durch Behandlung mit Sn und HCl und durch mehrmalige Krystallisation gereinigt, schmolzen bei 288^0 ; sie lieferten ein in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Bariumsalz, welches, über $H^2 SO^4$ getrocknet, die Zusammensetzung $C^9 H^6 O^4 Ba + H^2 O$ besass.

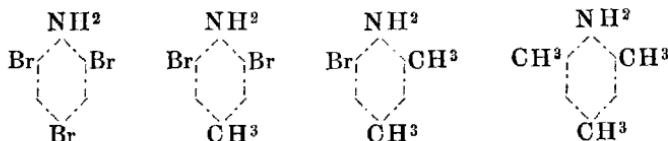
Alle diese Eigenschaften entsprechen vollkommen der Oxyuvitinsäure, woraus zu folgern ist, dass ich es mit einem Homologen des Mesitylens zu thun hatte.

Da es mir nicht gelungen ist, das Mesitylen selbst aus Bromoxylol, weder mit $CH^3 J$, noch mit $CH^3 Br$ darzustellen; so hoffte ich bei Anwendung eines Gemisches von $CH^3 J$ mit dem entsprechenden Jodoxylol dieses Ziel zu erreichen. Da indessen bei meinen Versuchen das Bromoxylol sich stets ganz analog dem Metabromtoluol verhielt, welches letztere gleichfalls nur bei Anwendung von $C^2 H^5 Br$ in eine glatte Reaction einging; so forderte ich zunächst Hrn. Rymowicz auf, die Reaction zwischen Metajodtoluol und $CH^3 J$ zu untersuchen.

Rymowicz hat eine ätherische Lösung von 43 Gr. $C^7 H^7 J$ (bereitet nach Beilstein und Kuhlberg) mit den äquivalenten Quantitäten von $CH^3 J$ und Na während einer Woche erwärmt. Die Einwirkung war eine sehr langsame und blieb unvollkommen. Nach der Destillation des Produktes über Na wurde ein äusserst unbeständig siedender Kohlenwasserstoff erhalten, so dass nur circa 2 Gr. ziemlich constant bei $140 - 142^0$ siedeten. Durch Oxydation des bei circa 140^0 siedenden Theiles mit Chromsäure wurde Isoptalsäure erhalten; sie schmolz über 300^0 , sublimirte und lieferte ein Bariumsalz mit drei Mol. $H^2 O$ von der Zusammensetzung $C^6 H^4 (CO^2)^2 Ba + 3 H^2 O$. Es ist also Isoxylol entstanden, jedoch nicht glatt und neben vielen

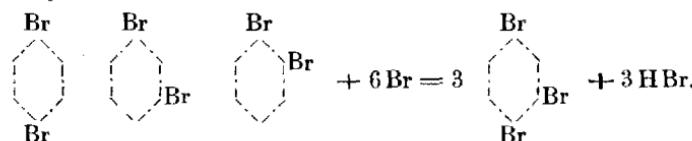
Nebenprodukten. Mit der Synthese des Mesitylens bin ich noch gegenwärtig beschäftigt.

Ich erlaube mir nun die gewonnenen Resultate zusammenzustellen. Das Bromoxylidin hat offenbar eine dem Tribromanilin, dem Dibromtoluidin und dem Amidomesitylen analoge Constitution:

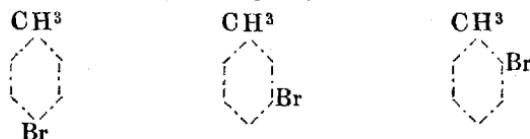


Für alle diese Verbindungen ist die Lagerungsformel mit Sicherheit bestimmt. Das Xylydin hat die Constitution 1, 3, 4. Dieses ist wahrscheinlich, weil erstens das analoge Bromoxylol bei der Substitution des Br durch CH^3 Pseudocumol liefert, und weil zweitens bei der Destillation der Paraamidotoluylsäure mit Kalk das Orthotoluidin entsteht.

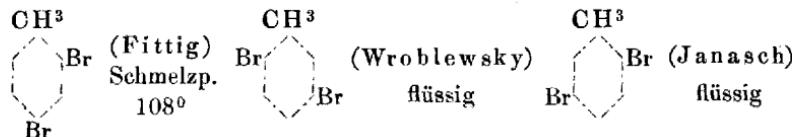
Die Bildung zweier isomerer Verbindungen bei dem Bromiren oder Nitrieren des Xylols wurde bis jetzt noch niemals beobachtet. (Würtz hat die Bildung zweier Xylenole beobachtet; jedoch hat Würtz, so wie auch ich, mit dem rohen Xylole gearbeitet, zu einer Zeit, wo die Untersuchungen von Fittig noch nicht bekannt waren.) Die jedesmalige Bildung einer einzigen Verbindung aus dem Isoxylol kann auf folgende Weise erklärt werden. Bei dem Bromiren der drei isomeren Dibrombenzole bildet sich, wie ich gezeigt habe, (Diese Ber. VII, 1060) stets ein und dasselbe Tribrombenzol mit dem Schmelzpunkt 44° .



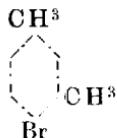
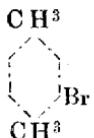
Hierdurch entsteht aus allen drei Isomeren eine Verbindung vom Typus des Pseudocumols. Ähnlich verhält es sich bei den Derivaten des Toluols. Die drei isomeren Bromtoluole:



liefern beim Bromiren die Dibromtoluole:

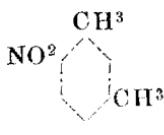


Die von mir und Janasch erhaltenen Dibromtoluole sind offenbar identisch. Es bildet sich also auch hier stets ein Derivat vom Typus des Pseudocumols. Für das Xylool findet Ähnliches statt; das Para- und das Metaxylol liefern beide beim Bromiren und nachfolgender Substitution des Br durch CH³ Pseudocumol:



Die Orthoverbindung
ist nicht bekannt.

Es ist nun klar, dass das Metaxylol beim Nitrieren keine zwei isomeren Derivate liefern kann, da es dabei zur Erreichung des Typus 1.3.4 strebt:



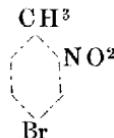
Findet dagegen die Substitution in einem Biderivate des Benzols mit zwei verschiedenen Gruppen statt, so ist die gleichzeitige Bildung zweier isomeren Verbindungen mit der Constitution 1.3.4 sehr häufig. So liefert zum Beispiel das Parabromtoluol:



beim Nitrieren



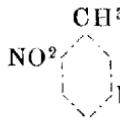
und



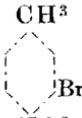
und, nach meinen Untersuchungen, das Metabromtoluol



neben



anch wahrscheinlich (?)



obgleich Graebe die Bildung dieses zweiten Isomeren verneint.

Das Orthobromtoluol ist in dieser Richtung noch nicht untersucht.

St. Petersburg, Laboratorium des technolog. Instituts.