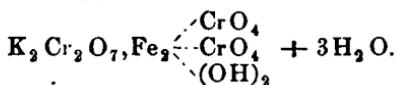


Glührückstand ($K_2Cr_2O_7 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3$) = 618 = 83.51 pCt.,
 davon unlöslich ($Fe_2O_3 + Cr_2O_3$) = 313 42.99 pCt.,
 Glühverlust ($4H_2O + O_3$) = 120 16.49 pCt.,
 entwickelter Sauerstoff ($3O$) = 48 6.59.

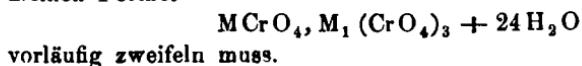
Die Zahlen der Versuchsresultate stimmen hiermit verhältnissmässig gut überein.

Trotzdem liesse sich noch eine andere Formel für das Salz aufstellen, ohne dass dadurch das Zersetzungsergebnis ein anderes wäre, wenn man nämlich annehmen wollte, dass das Parachromat des Glührückstandes schon als solches in der Verbindung enthalten sei, die Formel würde dann lauten:



Ich halte es jedoch für unwahrscheinlich, dass ein basisches Eisenchromat sich dann in der salzauren Lösung bilden kann. Experimentell liesse sich diese Frage zum Theil dadurch entscheiden, wenn es gelänge, aus einem innigen Gemisch von neutralem Kaliumchromat und neutralem Eisenchromat ($Fe_2(CrO_4)_3$) nach dem Glühen ein Parachromat ($K_2Cr_2O_7$) ausziehen zu können. Ein neutrales Eisenchlorid habe ich aber bis jetzt nicht isoliert erhalten können.

In Bezug auf das neue Doppelsalz habe ich hier noch anzuführen, dass dasselbe bis auf den Wassergehalt einem Chromsäurealaun entspricht, dass ich jedoch nach verschiedenen Erfahrungen über die Zersetzungsfähigkeit der Chromsäureverbindungen mit schweren Metallen durch Wasser, an der Herstellung wirklicher Alaune nach der allgemeinen Formel



Leiden, Universitätslaboratorium.

322. H. Aschenbrandt: Ueber Paradiäthylbenzol aus Parabrombenzol.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium von Paul Jannasch.]
 (Eingegangen am 27. Juni.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten von P. Jannasch über die Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe, des krystallisierten Xylols aus Parabromtoluol und Paradibrombenzol, des Orthoxylols aus Orthobromtoluol, des Paraäthyltoluols, des Trimethylbenzols (Pseudocumols) aus krystallisiertem Bromxylol¹) und anderer, hat Hr. Aschen-

¹) Ann. Chem. Pharm. 171, 79; diese Berichte X, 1854; Ann. Chem. Pharm. 170, 117; diese Berichte VII, 1518; Ann. Chem. Pharm. 176, 283.

brandt auf Veranlassung und unter Leitung des Referenten reines Paradiäthylbenzol aus Paradibrombenzol, Jodäthyl und Natrium dargestellt.

Hr. Aschenbrandt untersuchte ausführlicher die Monosulfosäure dieses Koblenwasserstoffes, sowie die aus dessen Oxydationsprodukt mit verdünnter Salpetersäure, der Aethylbenzoësäure, durch Nitrirung mit rauchender Salpetersäure entstehende Mononitroparaäthylbenzoësäure. — Der durch sorgfältige Fractionirung gereinigte Kohlenwasserstoff bildet eine stark lichtbrechende, in Kältemischungen nicht krystallisirende, constant bei $181-182^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von cymolartigem, angenehmen Geruch. —

1) Paradiäthylbenzolmonosulfosäure. Die freie Paradiäthylbenzolsulfosäure, isolirt aus der wässerigen Lösung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas, ist eine dickliche, sich allmälig schwach bräunende, auch in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit; alle Versuche, dieselbe zum Krystallisiren zu bringen, erwiesen sich als vergeblich; dagegen zeigten die sämmtlichen von Aschenbrandt daraus dargestellten Salze (vom Ka, Na, Ammonium, Ba, Sr, Ca, Mg, Co, Ni, Cu, Pb und Ag) durchgehends ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; sie krystallisiren entweder in grossen, perlmuttenglänzenden Blättern, oder in derberen, klaren Tafelkrystallen; das Strontiumsalz bildet bei langsamer Krystallisation grosse, monokline Krystalle.

2) Mononitroparaäthylbenzoësäure. Die Aethylbenzoësäure nitrirt sich sehr leicht durch einfaches Eintragen in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure und mehrstündigtes Stehenlassen der erhaltenen Lösung. Die Lösung wird darauf in Wasser gegossen, die herausgefallene Nitrosäure auf einem Filter gesammelt, kalt ausgewaschen und in kochendem Wasser aufgelöst; sie krystallisiert daraus beim Erkalten der Flüssigkeit in sehr langen, feinen, sofort constant bei $155-156^{\circ}$ schmelzenden Nadeln. Die Entstehung einer isomeren Mononitroäthylparabenzoësäure resp. einer dinitrirtten Säure wurde nicht beobachtet; die geringen Mengen der noch in den wässerigen Mutterlaugen verbliebenen Säure zeigte einen nur um einige Grade niederen Schmelzpunkt, im Uebrigen aber dasselbe Verhalten. — Die Nitroäthylparabenzoësäure entsteht auch als Nebenprodukt in nicht unbedeutlicher Menge bei der Gewinnung der Paraäthylbenzoësäure aus Paradiäthylbenzol und verdünnter Salpetersäure. Eine gleichzeitig hierbei auftretende, noch höher als die Mononitrosäure schmelzende, in schönen Nadeln krystallisirende Säure scheint Dinitroparaäthylbenzoësäure zu sein. — Die Mononitroparaäthylbenzoësäure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, bedeutend leichter aber in kochendem, woraus sie beim Erkalten in langen, feinen, bei 156° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisiert, welche sich am Licht gelblich färben; Alkohol löst

die Säure sehr leicht, bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt dieselbe in kleinen, glänzenden Nadelchen heraus; löst man jetzt durch Erwärmen den erhaltenen Niederschlag wieder auf, so krystallisiert beim Erkalten der Flüssigkeit die Säure in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln heraus; aus Aether krystallisiert die Säure ebenfalls in Nadeln; aus der alkoholischen Lösung setzen sich compactere, prismatische Krystalle ab; auch Benzol und Chloroform lösen die Säure leicht, sie krystallisiert daraus in concentrisch an einander gelagerten Prismengruppen. — Paranitroäthylbenzoësures Barium, $(C_9 H_8 O_4 N_2) Ba, 4H_2 O$, krystallisiert in kleinen, glänzenden Blättchen, die sich zu nadelartigen Krystallbüscheln aneinanderreihen; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. — Das Calciumsalz, welches zwei Aequivalente Krystallwasser enthält und etwa dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Bariumsalz zeigt, bildet breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — Das Strontiumsalz krystallisiert mit vier Aequivalenten Wasser in perlmuttenglänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättern; es ist ebenfalls in Wasser nicht sehr leicht löslich. — Das Natriumsalz,



krystallisiert in schönen, grossen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättern. — Volumetrische Stickstoffbestimmung der freien Nitroäthylbenzoësäure: 0.2416 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 7° C. und 750 mm Barometerstand, entsprechend = 0.0185535 g N = 7.68 pCt.; der Formel entsprechen = 7.18 pCt.

Ein synthetisches Diäthylbenzol ist schon früher von Fittig und König beschrieben worden¹⁾; dasselbe musste aber mindestens zur Hälfte aus Orthodiäthylbenzol bestehen, da es vom Monobromäthylbenzol aus (aus Aethylbenzol und Brom) dargestellt wurde²⁾. Die von Fittig und König über die Monosulfosäure ihres Kohlenwasserstoffs und einige Salze derselben gemachten Angaben stimmen daher auch nicht mit den von Aschenbrandt erzielten Resultaten überein³⁾; nur die in kaltem Wasser wenig lösliche Paraäthylbenzoësäure, sowie deren viel schwerer als die der Orthoäthylbenzoësäure löslichen Salze konnten Fittig und König leicht rein aus ihren Gemischen durch Krystallisation abscheiden, und sind wir rücksichtlich dieses letzteren Derivates in der Lage, die vollkommene Uebereinstimmung unserer Beobachtungen mit den früheren Ergebnissen zu bestätigen. — Unsere oben beschriebene Darstellungsmethode des Paradiäthylbenzols bietet übrigens zunächst den einzigen Weg dar, zu einem für wissenschaft-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 285.

²⁾ cf. Zeitschr. f. Chem. N. F. V, 138 und die eingangs citirten Abhandlungen.

³⁾ Die bereits völlig abgeschlossene, ausführliche Arbeit erscheint in einem der nächsten Hefte der Annalen der Chemie.

liche Untersuchungen reinen Ausgangspräparat zu gelangen, denn das bei der Monobromirung von Aethylbenzol neben beträchtlichen Quantitäten von Orthoverbindung entstehende Parabromäthylbenzol ist nicht analog dem Parabromtoluol, ein krystallisirter Körper, sondern eine beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, und lässt sich also nicht leicht und bequem durch Auskristallisiren und Absaugen in Kältemischungen, wie das bei den gemischten isomeren Bromtoluolen geschieht, von dem Orthobromäthylbenzol trennen. Wir erhielten das Parabromäthylbenzol einmal in reichlicher Menge als farblose, in Wasser untersinkende, schwere, in einer Kältemischung nicht fest werdende, bei 205° siedende Flüssigkeit von anisartigem Geruch, als wir Paradibrombenzol mit der für die Darstellung des Kohlenwasserstoffes bei Weitem unzureichenden Menge Natrium und Jodäthyl in ätherischer Lösung behandelten.

Göttingen, im Juni 1879.

323. Francis R. Japp: Ueber die Einwirkung von organischen Zinkverbindungen auf Chinone.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laboratorium des Royal College of Chemistry zu London.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenanthrenchinon.

Lässt man fein gepulvertes Phenanthrenchinon nach und nach auf Zinkäthyl einwirken, welches mit so viel Aether, als nöthig ist, um seine Selbstentzündlichkeit zu verbüten, verdünnt wird, so beobachtet man eine von Gasentwickelung begleitete Reaction. Während die orangegelbe Farbe des Chinons verschwindet, bildet sich ein weissliches, sich am Boden des Gefäßes ansammelndes Pulver. Man fährt mit dem Zusetzen des Phenanthrenchinons fort, bis nahezu die ganze Menge des vorhandenen Zinkäthyls verbraucht ist, jedoch muss immer noch ein Ueberschuss des letzteren vorhanden sein.

Bei dem ersten in eben beschriebener Weise ausgeführten Versuch wurde das Reactionsprodukt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zersetzt, wobei Ströme von Gas entbunden wurden. Nach dem Entfernen des Zinkhydrats mit Chlorwasserstoffsäure, Auflösen der zurückbleibenden Substanz in heissem Alkohol und Abkühlen dieser Lösung schieden sich grosse, tafelförmige Krystalle aus.

Ich fand jedoch bald, dass diese Krystalle in viel reinerem Zustande gewonnen werden konnten, wenn man das Produkt der Zinkäthylreaction mit einem Ueberschuss von Alkohol kochte und heiss filtrirte. Der Körper wurde so in durchsichtigen, fast farblosen, oft zolllangen, rechtwinkligen Tafeln erhalten, welche manchmal frei lagen