

hinterbleibt zunächst eine Flüssigkeit, die aber in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Nähere Mittheilungen über diese neuen Verbindungen, desgl. über das von uns dargestellte Jodosoderivat, ferner das Jodoniumjodid sowie das Jodophenetol werden wir später machen.

Zum Schluss müssen wir noch erwähnen, dass ganz kürzlich¹⁾ F. Keppler in Stuttgart bei seinem Studium des Phenyljodidchlorids eine ganz gleiche Art der Chlorirung beobachtet hat.

280. P. Jannasch und A. Bartels: Ueber Hexaäthylbenzol.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Nachdem von uns vor einiger Zeit eine neue Methode zur Herstellung grösserer Mengen Hexaäthylbenzol aufgefunden und ausgearbeitet worden²⁾, haben wir uns in letzter Zeit mit diesem, eine genauere Untersuchung sehr verdienenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$, eingehender zu beschäftigen begonnen. Nach unserem höchst einfachen Verfahren erhalten wir schon jetzt aus 50 g Benzol in Wechselwirkung mit Aluminiumchlorid und Aether 70–80 g Hexaäthylbenzol, was also einer Ausbeute von über 50 pCt. entspricht. Ueber die Einzelheiten der Darstellung selbst werden wir erst später ausführlichere Angaben bringen. Der Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Alkohol in grossen verzweigten Nadeln; man kann bei einiger Vorsicht solche von 10–20 cm erzielen. Der Schmelzpunkt von 126°, sowie der Siedepunkt von 298–299° entsprechen den früheren Angaben, desgleichen sein Verhalten gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure, worin sich der Kohlenwasserstoff zwar vollständig löst, aber beim Eintragen der Flüssigkeit in viel Wasser zum grösseren Theile wieder unangegriffen ausscheidet.

0.2130 g Subst. lieferten bei der Verbrennung: 0.68689 g CO_2 = 87.93 pCt. C (Theorie = 87.80) u. 0.2381 g H_2O = 12.42 H (Theorie = 12.20). —

Pulverisirt man Hexaäthylbenzol mit wenig Jod zusammen und giebt nun einen Ueberschuss von Brom hinzu, so erhält man nach 12-stündigem Stehen etc. ein farbloses Oel, welches, in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten der Flüssigkeit kleine glänzende Blättchen liefert. Nach öfterem Umkrystallisiren geben dieselben eine constant bei 112.5° schmelzende Verbindung, welche unzersetzt bei 325–330° siedet und daher sehr wahrscheinlich mit dem *p*-Dibromtetraäthyl-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1136.

²⁾ Chemiker-Zeitung XXII (1898), S. 105.

Benzol, früher bereits aus Tetraäthylbenzol (von Durolconstitution) gewonnen, identisch ist.

Eine Nitroverbindung, welche man durch Eintragen von Hexaäthylbenzol in ein mit Wasser gekühltes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhält, krystallisirt aus Alkohol in kleinen seidenglänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt von 144° besitzen. Nach ihrer Analyse liegt in derselben ein Dinitrotetraäthylbenzol vor, denn es ergaben 0.1729 g Substanz (bei $t = 18^{\circ}$ und $b = 752$ mm) 15.2 ccm $N = 0.01737$ g $= 10.05$ pCt. N (Theorie $= 10.00$ pCt.). —

Eine Nitrirung des Hexaäthylbenzols in der Wärme führte zu einem constant bei 111° schmelzenden, in langen feinen Nadeln krystallisirenden Nitroderivat. —

Die bei 144° schmelzende Dinitroverbindung reducirten wir mit Zinn und Salzsäure und isolirten die hierbei entstehende, constant bei 92° schmelzende Diamidobase. Die anfangs weissen grossen Krystalle färben sich an der Luft rosa und später mehr röthlich-braun. Die Base ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, viel schwerer in heissem Wasser, hingegen unlöslich in kaltem Wasser, sowie concentrirter Salzsäure. Mit letzterer resp. concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, färben sich die Krystalle schnell dunkelgrün. Auf Zusatz von Alkali scheidet sich die Base aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in Flocken ab. Kocht man die Amidoverbindung mit Eisenchlorid, so bildet sich ein gelbgefärbter, in grossen Tafeln krystallisirender, chinonartig riechender Körper von 56° Schmp. Also auch beim Nitriren des Hexaäthylbenzols scheinen die Nitrogruppen in die p -Stellung getreten zu sein. Eine Stickstoffbestimmung des p -Diamidotetraäthylbenzols ergab von 0.1733 g Substanz: 20.2 ccm N ($b = 752$ mm u. $t = 25^{\circ}$) $= 0.0222806$ g $N = 12.85$ pCt. (Theorie $= 12.73$ pCt.). —

Als Nebenproduct bei der Gewinnung von Hexaäthylbenzol erzielten wir grosse Mengen öligere, die Siedepunkte des Tetraäthyl- und Pentaäthyl-Benzols zeigender Flüssigkeiten, aus welchen sich ebenfalls schön krystallisirende Brom- und Nitro-Derivate herstellen lassen.

Da wir jetzt in der Lage sind, uns mühelos und billig jede beliebige Quantität Hexaäthylbenzol darstellen zu können, so beabsichtigen wir, dasselbe (desgl. die erwähnten Nebenproducte) einem ausgedehnten Studium zu unterwerfen.

Auch werden wir unser neues Aethylierungsverfahren auf andere Kohlenwasserstoffe wie Benzol, ferner Phenole, Aniline etc. ausdehnen und schliesslich an Stelle des Aethyläthers Homologe desselben anwenden, um so zu verschiedenen aromatischen Substitutions-Alkylderivaten zu gelangen. —

Zum Schluss mögen noch zwei mit peinlichster Genauigkeit im einfachen Beckmann'schen Siedeapparat¹⁾ ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen eine Stelle finden, deren Ergebnisse über die Natur unseres aus Benzol und Aether synthetisch aufgebauten Kohlenwasserstoffes keinen Zweifel mehr hinterlassen.

| | I. | II. | berechnetes Molekulargewicht |
|---|--------------------|--------------------|------------------------------|
| Angewandter Aether als Lösungsmittel | 9.78 g | 9.97 g | |
| abzüglich ²⁾ | 0.15 g | 0.15 g | |
| In Rechnung zu ziehender Aether | 9.63 g | 9.82 g | |
| Angewandte Substanz | 0.4536 g | 0.4622 g | |
| t ₂ | 2.435 ⁰ | 2.370 ⁰ | |
| t ₁ | 2.035 ⁰ | 1.975 ⁰ | |
| t ₂ — t ₁ | 0.400 ⁰ | 0.395 ⁰ | |
| M = 100.21,1 · $\frac{g}{G[t_2 - t_1]}$ = | 248 | 251 | 246. |

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Juni 1898.

281. W. Muthmann und H. Rölig: Ueber Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser.

[Mittheilung aus d. chem. Labor. d. kgl. Acad. d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 23. Juni.)

Vor Kurzem haben wir eine Untersuchung über die Löslichkeit des Cerosulfates in Wasser veröffentlicht³⁾, welche die Existenzfähigkeit von drei verschiedenen Hydraten dieses Körpers ergeben hatte: jedes dieser Hydrate zeigte, wie es die Theorie verlangt, eine besondere Löslichkeitscurve und eine Umwandlungstemperatur, bei der die Löslichkeit beider Hydrate dieselbe ist. Die Untersuchung wurde namentlich zu dem Zwecke unternommen, bequeme Trennungsmethoden der vier Erden des Cerits ausfindig zu machen; in der That ist es uns durch eingehende Untersuchung der Sulfate von den vier genannten Körpern gelungen, einige wichtige Anhaltspunkte zu gewinnen, welche zur Isolirung namentlich von Lanthan und Neodym bequeme Methoden liefern. Diese Methoden gründen sich auf die Löslichkeit, der in möglichst reinem Zustande hergestellten Salze, der erste Theil der vorliegenden Arbeit umfasst dahin zielende Bestimmungen.

¹⁾ Siehe »Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung von H. Biltz«, S. 111.

²⁾ cfr. Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 223.

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 450.