beobachtet habe und diesen Fall in Bälde näher besprechen werde, bei Gelegenheit ausführlicherer Mittheilungen über den Uebergang von Allylverbindungen in Propylverbindungen.

Es sei hier noch gestattet einstweilen zu bemerken, daß sich das Acrolein auch leicht mit einem Molecul Brom vereinigt, und so eine Substanz mit den Eigenschaften eines Säurebromides liefert, auf welche Verbindung ich gleichfalls bei anderer Gelegenheit zurückzukommen verspreche.

Lemberg, den 1. August 1864.

Ueber das Xylol;

von F. Beilstein.

Fittig und Tollens *) haben die sehr interessante Entdeckung gemacht, daß das gemischte Radical *Methyl-Phenyl* $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ in allen Stücken identisch ist mit dem *Toluol* des Steinkohlentheers. Die Vermuthung lag daher nahe, daß das Radical *Aethyl-Phenyl* identisch sei mit dem *Xylol*, doch fanden Fittig und Tollens erhebliche Unterschiede in dem Verhalten dieser beiden Körper.

Die Angaben über das Xylol sind übrigens sehr dürftig und in vielen Punkten widersprechend.

Cahours **) erhielt es aus dem rohen Holzgeist und giebt den Siedepunkt desselben zu 128 bis 130° an.

Völckel ***) fand Xylol in dem von 130 bis 150° siedenden Antheile des Buchenholztheeres.

*) Diese Annalen CXXXI, 303.

**) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1850, S. 492.

***) Diese Annalen LXXXVI, 381.

Church *) stellte reines Xylol von 126,2° Siedepunkt aus Steinkohlentheer dar.

Warren de la Rue und Hugo Müller **) fanden Xylol in dem Erdöle von Burmah.

Endlich soll nach Hugo Müller ***) das reine Xylol bei 140° sieden. Es ist nach ihm characterisirt durch sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure, wodurch es leicht in Trinitroxylol verwandelt wird. Dieses wird durch Schwefelwasserstoff zu Nitroxyloldiamin reducirt, das in prächtigen rothen Nadeln krystallisirt. H. Müller schließt daraus, daß das Xylol identisch mit dem Kohlenwasserstoff C_8H_{10} ist, den Bussenius und Eisenstuck †) aus dem Sehnder Steinöl isolirt und *Petrol* genannt haben.

Wie man sieht, stimmen die verschiedenen Angaben über Xylol wenig überein. Auch über die Derivate des Xylols liegen, außer den genannten Nitrokörpern, nur ein Paar dürftige Angaben von Church ††) vor.

Es erschien mir daher wünschenswerth, die Geschichte dieses Körpers zu vervollständigen und die vorhandenen Widersprüche zu lösen. Da mir eine größere Quantität Steinkohlentheeröl zur Verfügung stand, so war es leicht, das gesteckte Ziel zu erreichen. Meine Versuche haben nur dazu gedient, die genauen Beobachtungen H. Müller's zu bestätigen; sie beweisen aber zugleich, daß das Radical Aethyl-Phenyl durchaus verschieden vom Xylol ist †††).

*) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1855, S. 634.

**) Dasselbst für 1856, S. 606.

***) Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie 1864, S. 161.

†) Diese Annalen CXIII, 151.

††) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1855, S. 635.

†††) In dem mir soeben zukommenden Hefte der Comptes rendus (T. LIX, p. 47) finde ich eine Abhandlung von Béchamp über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröles. Béchamp hat

1. Darstellung des Xylols.

Das von uns benutzte Steinkohlentheeröl war von Herrn H. Trommsdorff in Erfurt bezogen und von demselben in bekannter Weise durch abwechselndes Behandeln mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt. Es wurde daher sofort der fractionirten Destillation unter Zusatz einiger Stücke von blankem Natrium unterworfen und die Vorlagen von 5 zu 5° gewechselt. Der Zusatz von Natrium wurde so lange beibehalten, bis dasselbe bei fortgesetzter Destillation blank blieb. Schon nach 6- bis 8maliger Rectification bemerkt man, daß sich constante Siedepunkte beobachten lassen bei 82°, 111° und 141°. Was bei dieser letzteren Temperatur übergeht, ist fast reines Xylol. Die Analysen des durch fortgesetztes Fractioniren gereinigten Xylols führten indeß zu wenig mit der Theorie übereinstimmenden Zahlen. Unsere Analysen ergaben im Mittel :

	(Berechnet)	(Gefunden)	(Berechnet)
	Xylol	Xylol 141°	Cumol
C	90,6	90,0	90,0
H	9,4	10,1	10,0
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,0

Wie man sieht, entsprechen die Analysen eher der Zusammensetzung des Cumols, als der des Xylols. Analysen dieser Art mögen auch wohl die Ursache gewesen sein, daß einige Chemiker den über 140° siedenden Antheil des Steinkohlentheeröles als identisch mit dem Cumol aus der Cumin-

durch fractionirtes Destilliren zwischen 126 und 130° siedendes Xylol abgeschieden und daneben einen „neuen“, bei 139 bis 140° siedenden Kohlenwasserstoff. Es liegt auf der Hand, daß dieser Kohlenwasserstoff das reine Xylol ist. Was zwischen 126 und 130° siedet, ist nur ein Gemenge von Toluol und Xylol, das durch fortgesetztes Fractioniren leicht in seine Bestandtheile zerlegt werden kann.

säure betrachtet haben. Der Siedepunkt dieses letzteren Cumols wird von verschiedenen Chemikern zu 144 bis 153° angegeben. Und doch ist der constant bei 141° siedende Antheil des Steinkohlentheeres nur Xylol, verunreinigt durch eine kleine Menge eines wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffes. Nach Herrn A. Wahlforss gelingt die Trennung dieser beiden Körper sehr leicht durch rauchende Schwefelsäure, welche nur das Xylol löst. Aus dem bei 141° siedenden Xylol vermochten wir nur eine geringe Menge dieses Kohlenwasserstoffes abzuscheiden. Dagegen lieferten die bei 143 bis 144° übergehenden Antheile des Xylols eine gröfsere Menge desselben. Der Kohlenwasserstoff wurde von der Schwefelsäure abgehoben, gewaschen, entwässert und rectificirt. Fast die ganze Menge desselben ging zwischen 151 und 153° über, in der Retorte blieb nur ein geringer Rückstand.

0,2224 Grm. gaben 0,3147 H₂O und 0,6851 CO₂.

	Gefunden	Berechnet	
		C ¹⁰ H ¹²	C ¹¹ H ¹⁴
C	84,1	84,5	84,4
H	15,7	15,5	15,6
	99,8	100,0	100,0.

Der bei der Destillation dieses Kohlenwasserstoffes bleibende geringe Rückstand ging zwischen 270 und 300° über.

1) 0,1900 Grm. gaben 0,2063 H₂O und 0,6073 CO₂.

2) 0,1885 Grm. gaben 0,2068 H₂O und 0,6035 CO₂.

	Gefunden		Berechnet	
	1)	2)	C ₁₀	H ₁₄
C	87,2	87,3	88,2	
H	12,2	12,2	11,8	
			100,0.	

Wie man sieht besteht die Hauptmenge der dem Xylol beigemengten Verunreinigung aus einem Kohlenwasserstoff von der Reihe des Sumpfgases. Doch stimmt der Siedepunkt

desselben nicht überein mit den Siedepunktangaben der Reihe C^nH^{2n+2} . Nach G. Williams siedet der Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{22}$ (aus Boghead-Kohle) bei 159° , und Pelouze und Cahours fanden für den Rutilwasserstoff (aus Petroleum) $C_{10}H_{22}$ den Siedepunkt 161° .

Da uns nur ein gereinigtes Steinkohlentheeröl zur Verfügung stand, so vermögen wir über den Ursprung dieses Kohlenwasserstoffes nichts Bestimmtes anzugeben. Vielleicht bildet derselbe nur eine zufällige Beimengung des von uns benutzten Theeröles. Eine weitere Untersuchung des Steinkohlentheeröles von verschiedenen Quellen wird diese Frage zur Entscheidung bringen.

Die andere Beimengung unseres Xylols besteht offenbar aus einer äußerst geringen Menge eines Terpens. Der hohe Siedepunkt desselben läßt sich durch eine moleculare Umwandlung, durch die Berührung mit Schwefelsäure erklären. Wir behalten uns genauere Angaben über diese Körper vor.

Die freie Xylol-Schwefelsäure spaltet sich nach den Versuchen des Herrn A. Wahlforss bei der trockenen Destillation in einer ganz ähnlichen Weise wie Benzol-Schwefelsäure *) unter Abscheidung von Xylol. Das hierbei gewonnene Xylol ist chemisch rein, wie die Analysen desselben ausweisen. Der Siedepunkt des rohen Xylols hat sich durch diese Behandlung etwas erniedrigt. Das reine Xylol siedet ganz constant bei 139° .

1) 0,2151 Grm. gaben 0,1844 HO und 0,7158 CO^2 .

2) 0,2368 Grm. gaben 0,2049 HO und 0,7856 CO^2 .

Berechnet			Gefunden	
			1)	2)
C^8	96	90,6	90,7	90,5
H^{10}	10	9,4	9,5	9,6
	106	100,0.		

*) Diese Annalen CXX, 80.

Das specifische Gewicht des Xylols bei 21° ist $= 0,8668$.

Demnach stellen sich die Siedepunktsdifferenzen bei den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers anders dar, als man sie gewöhnlich in den Lehrbüchern angegeben findet.

Das *Benzol* siedet nach den sorgfältigen Beobachtungen von Freund *) bei 82° , was wir vollkommen bestätigen können.

Den Siedepunkt des *Toluols* fanden wir früher **) zu 111° . Diese Angabe bestätigten Hugo Müller ***), sowie Fittig und Tollens †). Endlich siedet Xylol bei 139° und man hat demnach :

			Differenz
Benzol	C^6H^6	82°	
Toluol	C^7H^8	111°	29°
Xylol	C^8H^{10}	139°	28°

Diese Thatsachen sind übrigens längst bekannt, nur haben die verschiedenen Chemiker ihre Beobachtungen in abweichender Weise interpretirt.

So fand Mansfield ††) bei der Untersuchung des Steinkohlentheeröles, dafs bei wiederholter Rectification das Thermometer sich constant erhalte bei den Temperaturen 80 bis 85° , 113° , 143 bis 145° und 170 bis 172° . Ebenso beobachtete Ritthausen †††) constante Siedepunkte bei 80 bis 81° , 110 bis $110,5^{\circ}$ und 139 bis 140° , und Hilkenkamp *) bei 80 bis 85° , $107,5$ bis $112,5^{\circ}$, $137,5^{\circ}$ bis $142,5^{\circ}$.

Die Uebereinstimmung der Beobachtungen läfst, wie man sieht, nichts zu wünschen übrig. Nur sind alle genannten

*) Diese Annalen CXX, 77 u. 81.

**) Dasselbst CXXVIII, 259.

***) Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie 1864, S. 161.

†) Diese Annalen CXXXI, 306.

††) Dasselbst LXIX, 162.

†††) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1854, S. 602.

*) Diese Annalen XCV, 86.

Chemiker geneigt, den um 140° siedenden Kohlenwasserstoff für Cumol C^9H^{12} zu halten. Sie geben sämtlich an, Xylol wäre nur in sehr geringer Menge im Steinkohlentheeröl enthalten. Den Grund dieser Erscheinung haben wir oben kennen gelernt.

In neuerer Zeit hat Church *) andere Siedepunkte für die Benzolreihe angegeben. Nach ihm siedend :

Benzol bei $80,8^{\circ}$.

Toluol bei $103,7^{\circ}$.

Xylol bei $126,2^{\circ}$.

Cumol bei $148,4^{\circ}$.

Cymol bei $170,7^{\circ}$.

Diese Zahlen sind in fast alle Lehrbücher aufgenommen worden. Sie weichen indess bei den höheren Gliedern erheblich von den oben angegebenen ab. Wahrscheinlich war das von Herrn Church benutzte Material nicht anhaltend genug fractionirt. Vielleicht verfügte er auch nur über eine dazu ungenügende Quantität von Steinkohlentheeröl.

2. Xylol-Schwefelsäure; von A. Wahlforss.

Das rohe, bei 141° siedende und nur durch wiederholtes Rectificiren gereinigte Xylol wurde mit seinem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure vermischt. Unter Erwärmung löste sich das Xylol bis auf die kleine Menge des beigemischten Kohlenwasserstoffes. Nach mehrtägigem Stehen zog man die untere schwefelsaure Lösung ab, vermischte sie mit Wasser und neutralisirte mit kohlensaurem Baryt. Die eingedampfte Lösung lieferte kleine Krystalle des xylolschwefelsauren Baryts, dessen Zusammensetzung der Formel $C^8H^8BaS O^3 + \frac{1}{2}H^2O$ entsprechend gefunden wurde.

1) 0,4026 Grm. luftrockener Substanz verloren bei 150° 0,0161 H₂O und lieferten dann 0,1730 BaO, SO₃.

2) 0,5195 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,2402 BaO, SO₃.

*) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1855, S. 634.

- 3) 0,5537 Grm. verloren bei 150° 0,0142 HO und gaben 0,2464 BaO, 80³.
 4) 0,4460 Grm. verloren bei 150° 0,0160 HO.
 5) 1,1045 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,5106 BaO, 80³.
 6) 0,5450 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,2486 BaO, 80³.
 7) 0,4725 Grm. verloren bei 150° 0,0163 HO.

Berechnet		Gefunden						
		1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
BaO	27,0	26,3	27,2	26,9	—	27,2	26,8	—
HO	3,4	4,0	—	2,6	3,6	—	—	3,4.

Zu diesen Analysen diente Substanz von verschiedenen Darstellungen und von verschiedenem Xylol.

Der *xylolschwefelsaure Baryt* bildet nach dem Trocknen kleine glänzende Blättchen. Er ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das Salz ist luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure sein Krystallwasser. Nach Freund *) enthält der benzolschwefelsaure Baryt auch $\frac{1}{2}$ Molecul Krystallwasser.

Xylolschwefelsaurer Kalk, durch Neutralisiren der freien Säure mit Marmor erhalten, ist in Wasser außerordentlich löslich. Das durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhaltene Salz wurde deshalb aus Alkohol umkrystallisirt.

0,8787 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,2960 CaO, 80³.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^3$	185	90,2	—
Ca	20	9,8	9,9
	205	100,0.	

Xylolschwefelsaures Blei, durch directes Sättigen der rohen Xylolschwefelsäure erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich.

0,7908 Grm. bei 115° getrocknet gaben 0,4170 PbO, 80³.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^3$	185	64,2	—
Pb	103	35,8	36,0
	288	100,0.	

*) Diese Annalen CXX, 79.

Xylolschwefelsaures Kupfer, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit der äquivalenten Menge Kupfervitriol erhalten. In Wasser sehr leicht löslich. Es wurde zur völligen Reinigung einmal aus Alkohol umkrystallisirt und bildete hellgrünblaue, glänzende Krystalle.

0,4575 Grm. verloren bei 125° 0,0930 H₂O und gaben dann 0,0665 CuO.

	Berechnet		Gefunden
C ⁶ H ⁸ SO ⁴	185	85,4	—
Cu	31,7	14,6	14,6
	216,7	100,1	
3 H ₂ O	54	20,0	20,3
	270,7		

Denselben Krystallwassergehalt fand Freund im benzolschwefelsauren Kupfer.

Die freie *Xylolschwefelsäure* kann leicht durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden. Sie krystallisirt und ist in Wasser ausnehmend löslich.

Bei einer vorsichtig geleiteten Destillation zersetzt sich die Xylolschwefelsäure in ganz ähnlicher Weise wie die Benzolschwefelsäure, unter Regeneration von Xylol. Auf diese Weise wurde das chemisch reine Xylol gewonnen (s. oben). Ich will hier bemerken, daß sich das Xylol auch schon in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure löst, namentlich leicht beim Erwärmen.

3. Oxydation des Xylols durch doppelt-chromsaures Kali und Schwefelsäure.

Nach den Versuchen von Hofmann *) bildet sich bei der Oxydation des Toluols durch Chromsäure *Benzoesäure*. Es war deshalb zu vermuthen, daß das Xylol bei gleicher Behandlung *Toluylsäure* liefern würde. Wie aber der Ver-

*) Diese Annalen XCVII, 207.

such gelehrt hat, entsteht hierbei *Terephthalsäure*, nach der Gleichung :

Die nachfolgenden Versuche sind zum gröfseren Theile von Herrn L. Rösler schon vor mehreren Semestern angestellt und ausführlicher in dessen Inauguraldissertation beschrieben worden. Wie sich aber später herausgestellt hat, war das von Herrn Rösler benutzte Xylol sehr unrein, es enthielt namentlich eine grofse Menge Toluol. Erst nachdem die Versuche mit reinem Xylol wiederholt waren, konnten sie daher der Oeffentlichkeit übergeben werden.

Als das passendste Gemisch für die Oxydation des Xylols ergab sich, nach vielfach abgeänderten Versuchen, das folgende : 100 Grm. Xylol, 400 Grm. KO, 2 CrO³, 550 Grm. Schwefelsäure, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt. Man bringt das Gemisch in einen Kolben, der mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden ist, und erhitzt möglichst stark (z. B. mit einem dreifachen Gasbrenner), bis der Kolbeninhalt ganz grün geworden ist. Um das namentlich gegen das Ende auftretende Stofsen zu vermeiden, setzt man, nach Herrn Rösler, den Kolben auf eine flache eiserne Schale, deren Boden nur dünn mit Sand bedeckt ist. Man umgiebt dann den Kolben ganz mit Eisenfeilspänen. Diese Vorrichtung hat sich bei auch vielen anderen Versuchen als zweckmäfsig bewährt.

Nach mehrtägigem Kochen ist die ganze Menge der Chromsäure reducirt; man giebt dann noch etwas Wasser in den Kolben und destillirt zunächst das Xylol mit den Wasserdämpfen ab. Der Rückstand im Kolben wird abfiltrirt, in Soda gelöst und die *sehr stark* verdünnte Lösung mit Salzsäure gefällt. Nach 2 bis 3 maliger Wiederholung dieser Operation ist die niederfallende *Terephthalsäure* rein.

Die nachfolgenden Analysen sind mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

1)	0,2852	Grm. gaben	0,6070	CO ²	und	0,1006	HO.
2)	0,2496	" "	0,5325	" "		0,0853	"
3)	0,2016	" "	0,4286	" "		0,0715	"
4)	0,2900	" "	0,6103	" "		0,1024	"
5)	0,2787	" "	0,5892	" "		0,0955	"
6)	0,2152	" "	0,4587	" "		0,0755	"
7)	0,3354	" "	0,7151	" "		0,1205	"

Berechnet			Gefunden						
			1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
C ^s	96	57,8	58,0	58,0	57,9	57,4	57,7	58,1	58,2
H ⁶	6	3,6	3,9	3,8	3,9	3,9	3,8	3,8	3,9
Θ ⁴	64	38,6	—	—	—	—	—	—	—
166			100,0.						

Die so gewonnene Terephtalsäure zeigte sich in jeder Hinsicht identisch mit der auf andere Weise erhaltenen *) (z. B. durch Behandeln des Römisch-Kümmelöles mit Chromsäure), was uns Herr Hugo Müller noch besonders bestätigte, dem wir unsere Beobachtungen vorlegten.

Das Chlorid unserer Terephtalsäure lieferte mit Alkohol den krystallisirten Aethyläther. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Benzoësäure sublimirte die Terephtalsäure in den so sehr charakteristischen Zwillingkrystallen **).

Terephtalsäures Ammoniak, $C^8H^4(NH^1)^2\Theta^4$, kann durch Auflösen der Säure in überschüssigem concentrirtem Ammoniak und langsames Verdunsten in kleinen, stark glänzenden Krystallen erhalten werden.

- 1) 0,2570 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,4618 CO² und 0,1429 HO.
- 2) 0,3378 Grm. gaben 0,6010 CO² und 0,1832 HO.

*) Diese Annalen CXXI. 88.

**) Daselbst CXX, 343.

Berechnet			Gefunden	
			1)	2)
C ⁸	96	48,0	47,9	48,5
H ¹²	12	6,0	6,2	6,5
N ²	28	14,0	—	—
O ⁴	64	32,0	—	—
	200	100,0		

Terephtalsaurer Kalk, $\text{C}^8\text{H}^4\text{Ca}^2\text{O}^4 + 3 \text{H}^2\text{O}$, wurde durch Zusetzen von Chlorcalcium zur concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes gefällt. Das einmal ausgeschiedene Salz ist in Wasser sehr wenig löslich. Es wurde in der nöthigen Menge siedenden Wassers gelöst und die beim Erkalten sich absetzenden kleinen Krystalle analysirt.

- 1) 0,4825 Grm. verloren bei 150° 0,0976 HO und hinterließen beim Glühen 0,1061 CaO.
- 2) 0,3635 Grm. verloren bei 150° 0,0745 HO und hinterließen beim Glühen 0,0796 CaO.

Berechnet			Gefunden	
			1)	2)
C ⁸ H ⁴ O ⁴	164	80,4	—	—
Ca ²	40	19,6	19,7	19,7
	204	100,0		
C ⁸ H ⁴ Ca ² O ⁴	204	79,1	—	—
3 H ² O	54	20,9	20,2	20,5
	258	100,0		

Löslichkeitsbestimmungen des terephtalsauren Kalkes :

- 1) 15,7607 Grm. einer bei 6° gesättigten Lösung hinterließen bei 150° 0,0125 Rückstand.
 - 2) 22,5585 Grm. Lösung hinterließen ebenso 0,0193 Rückstand.
- 1 Th. terephtalsaurer Kalk löst sich bei 6° in 1259,8 Th. Wasser.
- " " " " " " " " " 1167,8 " "
- Mittel = 1213,8.

Terephtalsaurer Baryt $\text{C}^8\text{H}^4\text{Ba}^2\text{O}^4 + 4 \text{H}^2\text{O}$. — Wie das Kalksalz dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Bei langsamem Verdunsten erhält man kleine, concentrisch gruppirte Krystalltafeln; durch rasches Erkalten der heifs gesättigten Lösung scheidet sich nur ein weisses, kör-

4) *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol.*

Das Xylol nitriert sich äußerst leicht. Wird seine Lösung in rauchender Salpetersäure in Wasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Oel ab, das nach langem Stehen Kristalle von *Dinitro-Xylol* absetzt. Das flüssige Oel besteht größtentheils aus *Mononitro-Xylol*.

Das *Mononitro-Xylol* ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Man erhält es rein, wenn man das Gemenge von Mono- und Dinitroxylol mit Wasser destilliert. Es verflüchtigt sich dann mit den Wasserdämpfen als ein schweres gelbes Oel.

Mono- und Dinitroxylol gehen durch Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure sehr leicht in *Trinitro-Xylol* über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 177° . Es ist identisch, wie schon H. Müller angab, mit dem Trinitropetrol von Bussenius und Eisenstuck. Diese Chemiker geben den Schmelzpunkt ihres allerdings nicht vollkommen reinen Trinitropetrols zu 169° an.

Durch Behandeln des Trinitroxylols mit Schwefelammonium erhält man das indifferenten *Dinitroxylidin* $\text{C}^8\text{H}^7(\text{N}\Theta^2)^2(\text{NH}^2)$ und das zweisäurige *Nitroxylendiamin* $\text{C}^8\text{H}^7(\text{N}\Theta^2)(\text{NH}^2)^2$. Diese Verbindungen sind identisch mit den entsprechenden Derivaten des Trinitropetrols. Das *Dinitroxylidin* ist nichts anderes, als die von Bussenius und Eisenstuck beschriebene *) „gelbe Base“, für welche diese Chemiker die höchst unwahrscheinliche Formel $\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{N}^3\text{O}^9$ aufstellten. Aber abgesehen von der Unmöglichkeit, eine solche Formel vom Trinitroxylol abzuleiten, ist es uns unbegreiflich, wie diese Chemiker die einfache Beziehung ihrer „gelben Base“ zum Trinitroxylol haben übersehen können. Ihre eigene Analyse hätte sie zur Erkenntnis der richtigen Formel leiten müssen.

*) Diese Annalen CXIII, 165.

Berechnet für $\text{C}^6\text{H}^7(\text{NO}^2)^2(\text{NH}^2)$		Bussenius u. Eisenstück (gefunden)	Berechnet für $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^9$
C	45,5	46,2	46,6
H	4,3	4,7	4,3
N	19,9	19,6	18,1
O	30,3	—	31,0
	100,0		100,0

Dafs das Dinitroxylidin ein indifferenten Körper ist, hat nichts Ueberraschendes. Vom Dinitroanilin ist es längst bekannt, dafs es sich nicht mit Säuren verbindet.

Mit der eingehenderen Untersuchung der durch Reduction der Nitroxylverbindungen entstehenden Basen ist Herr L. Lu h m a n n soeben beschäftigt.

5) *Einwirkung von Brom auf Xylol.*

Herr A. Wahlforss hat das Monobromxylol dargestellt. Man verfährt nach seinen Versuchen am Besten in der Weise, dafs man das Xylol mit Wasser übergießt und das Brom tropfenweise zufließen läßt. Um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, kühlt man das Gemisch durch Eintauchen in kaltes Wasser ab. Nach jedem Zusatz von Brom schüttelt man gehörig um und überläßt, wenn alles Brom eingetragen ist (auf 60 Grm. Xylol etwa 100 Grm. Brom), das Gemenge unter häufigem Umschütteln während einiger Stunden der Ruhe. Man zieht dann das schwere Oel ab und unterwirft es ohne Weiteres mit einer großen Menge Wasser der Destillation. Hierbei verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst reines Xylol. Sobald aber die übergelassenen Oeltropfen in Wasser unterzusinken anfangen, wechselt man die Vorlage. Was jetzt übergeht ist reines Bromxylol, das man nur abzuheben und zu entwässern braucht, um es vollkommen rein zu haben. Auf diese einfache und bequeme Weise gewinnt man unmittelbar und ohne alles lästige Fractioniren reines Bromxylol.

0,4000 Grm. gaben 0,7583 CO² und 0,1883 HO.

	Berechnet		Gefunden
C ^s	96	51,9	51,7
H ^s	9	4,9	5,2
Br	80	43,2	—
	185	100,0	

Das Bromxylol ist eine farblose Flüssigkeit von 1,335 spec. Gewicht bei 21°. Es besitzt, namentlich in der Wärme, einen die Augen heftig zu Thränen reizenden, beissenden Geruch. Es siedet unter nur geringer Zersetzung bei 212°.

Ueber die verschiedenen Derivate des Bromxylols, namentlich den Xylalalkohol, wird Herr A. Wahlforss später berichten.

Laboratorium in Göttingen, den 6. August 1864.

Vorläufige Notiz über das Methyl-Benzyl; von *Rudolph Fittig*.

Vor einiger Zeit theilte ich die Resultate einiger Versuche mit, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Tollens über die Synthese der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe angestellt hatte. Wir machten bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dafs, trotz der unzweifelhaften Identität des Methyl-Phenyls mit dem Toluol, sich beim Aethyl-Phenyl wesentliche Verschiedenheiten vom Xylol zeigten, und sprachen die Vermuthung aus, dafs das gleich zusammengesetzte Methyl-Benzyl davon verschieden und dieses wahrscheinlich identisch mit dem Xylol sein würde. Ich habe seitdem in Gemeinschaft mit Herrn E. Glinzer aus Cassel durch Zersetzung eines Gemisches von Bromtoluol (einer leicht darstellbaren, bei 180° constant siedenden Flüssigkeit) und Jod-