

0°	1.51768
11° 46'	1.50236
20° 96'	1.48977
77° 76'	1.41163

und der Brechungsindex für die Natriumlinie bei 15°. 1.5595.

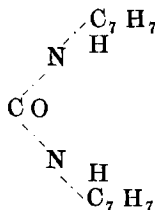
Verf. muss anerkennen, dass seine Versuche nur die Theorie Kekulé's bestätigen können, jedoch giebt er seine oben entwickelte Ansicht nicht auf, und sollten Untersuchungen über Pentachlorbenzol, Pyridin und Picolin darüber entscheiden, ob seine Ansicht falsch sei oder richtig. Leider hat der Tod den hoffnungsvollen jungen Mann hinweggerissen.

Amsterdam, 16. März 1873.

135. O. Meister, aus Zürich 29. März 1873.

Aus den Verhandlungen der Züricher Chemischen Gesellschaft im vergangenen Winter-Semester sind bereits zur ausführlichen Veröffentlichung in diesen Berichten gelangt: die Mittheilungen von Hrn. Dr. Abeljanz über die Einwirkung von metallischem Kalium auf Benzol-Naphtalin; Hrn. Prof. V. Meyer über Nitroverbindungen der Fettreihe (III. IV. und V. Mittheilung); Hrn. Prof. Weith über neue Reactionsverhältnisse des Cyanphenyls und Synthese der Benzol- und Toluylsäure aus den Senfölen; Hrn. Prof. Merz über neue Bildungsweisen der aromatischen Ketone; Hrn. Prof. Schultze über Untersuchung des Wollfetts. — Es bleiben für ein gedrängtes Referat noch folgende Original-Mittheilungen:

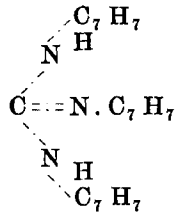
Hr. E. Girard hat auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz eine Reihe von Derivaten des Pseudotoluidins untersucht. Des Entstehens von Dipseudotolylsulcarbamid aus Pseudotoluidin und Schwefelkohlenstoff ist schon früher (diese Ber. IV, 985) gedacht worden. Die entsprechende Sauerstoffverbindung



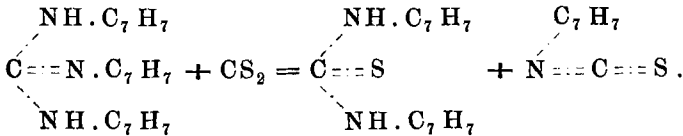
das Dipseudotolylcarbamid wurde sowohl aus Pseudotoluidin und Kohlenstoffoxychlorid als auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Pseudotoluidin erhalten; es krystallisirt in schön weissen Nadeln. Mit

Schwefelkohlenstoff auf 200° erhitzt, giebt es Dipseudotolylschwefelharnstoff und Kohlenoxysulfid.

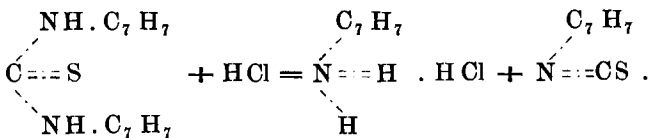
Das Tripsseudotolyl-Guanidin



wurde sowohl aus dem Dipseudotolylharnstoff als auch aus dem entsprechenden Schwefelharnstoff dargestellt; aus dem Harnstoff durch Erhitzen mit PCl_3 und Pseudotoluidin, aus dem Schwefelharnstoff durch Erhitzen mit Pseudotoluidin allein oder in weingeistiger Lösung mit Pseudotoluidin und Bleioxyd. Das Tripsseudotolylguanidin bildet weisse, zu blumenkohlartigen Massen gruppirte Nadeln; es schmilzt etwas über 100°, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Ligroin. Wird das Guanidin mit Schwefelkohlenstoff auf 180° erhitzt, so entsteht Dipseudotolylschwefelharnstoff und Pseudotolylsenföl



Am besten erhält man das Pseudotolylsenföl aus dem Schwefelharnstoff durch Kochen mit rauchender Salzsäure



Es ist ein farbloses, stechend riechendes Liquidum von stark lichtbrechenden Eigenschaften, geht leicht mit Wasserdämpfen über und siedet constant bei 239°.

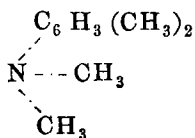
Nach Art der Senföle bildet auch das Pseudotolylsenföl mit Aminbasen leicht Schwefelharnstoffe; der mit festem Toluidin erhaltene Schwefelharnstoff krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln; er zerfällt durch heisse Salzsäure in Paratoluidin und Pseudotolylsenföl. Aehnlich wird der Schwefelharnstoff, welcher aus Phenylsenföl und Pseudotoluidin entsteht, durch Salzsäure zersetzt, nämlich in Anilin und Pseudotolylsenföl, welches mit Pseudotoluidin den normalen Dipseudotolylschwefelharnstoff lieferte.

Mit Chlorkohlensäureäther giebt das Pseudotoluidin öliges Pseudotolylmethan; wird dieses mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, so destil-

lirt Pseudotolylycyanat; es ist eine farblose, stark lichtbrechende und heftig riechende Flüssigkeit, welche bei 186° siedet.

Hr. stud. phil. N. Gerber beabsichtigt, das Ditolylyamin einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Er hat dasselbe durch Erhitzen von Toluidin mit Toluidin-Chlorhydrat dargestellt; es bildet lange weisse Nadeln, welche bei circa 79° schmelzen. Vor der Hand wurden unter Anwendung von Ditolylyamin und der Säurechloride das Acetyl- und das Benzoylditolylyamin dargestellt; beide Körper krystallisiren leicht in prismatischen Formen; die Acetylverbindung schmilzt bei 85° , die Benzoylverbindung bei 125° .

Von einer Theerfarben-Fabrik erhielt das Universitäts-Laboratorium behufs näherer Untersuchung einen krystallinischen Körper übersandt, welcher laut Angabe bei der Bereitung des Methylanilins entsteht und erst sehr hoch siedet. Mit der Untersuchung hat sich Frl. L. Sesemann befasst. Das Object bestand aus einer ölgetränkten feinnadligen Krystallmasse. Die Masse wurde scharf abgepresst, destillirt und aus Ligroine umkrystallisirt, wobei concentrisch geordnete lange Nadeln anschossen. Nach mehrfachen Umkrystallisiren war die Substanz völlig weiss; sie schmilzt bei 87° , destillirt unverändert und wird von Weingeist und Aether leicht gelöst. Die Zusammensetzung entspricht der eines quadrimethylirten Anilins $C_{10}H_{15}N$. In der That zeigt der Körper das Verhalten einer Base und gibt krystallisirende Salze. Der wenig löslichen Platinverbindung entspricht die Formel $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; beim Erhitzen mit Bromäthyl entsteht ein durch alkalische Lauge nicht verändertes Bromür $C_{12}H_{20}NBr$, der Körper ist daher eine Nitrilbase



Hr. Prof. V. Merz berichtete über mehrere Ketone, welche er zusammen mit Hrn. Kollarits nach dem in diesen Berichten V, 447 angeführten Verfahren dargestellt hat. Unter diesen Körpern, welche demnächst eingehend beschrieben werden sollen, notire ich das schön krystallisirte Tolyphenylketon, es schmilzt erst bei 56.5° und wird durch Natronkalk bei hoher Temperatur in Paratoluylsäure und Benzol zerlegt.

Aus Naphtalin und den beiden Naphtoesäuren werden zwei gleichfalls krystallisirende isomere Dinaphtylketone erhalten.

Hr. Prof. E. Kopp machte Mittheilungen über Brasilin und Resorcin. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Brasilin benutzt man vortheilhaft die dunkelbraunrothen Krusten, welche in nicht unbeträchtlichen Quantitäten sich bei der Bereitung und beim Aufbe-

wahren der käuflichen Brasilienholz-Extracte nach und nach absetzen; neben mechanischen Unreinigkeiten und harzartigen Substanzen bestehen dieselben hauptsächlich aus Brasilin und Brasilinkalklack.

Man zerreibt sie mit 5 pCt. salzsäurehaltigem Wasser und kocht den gewaschenen Rückstand mit Wasser, dem man 10—15 pCt. Weingeist zugesetzt hat; aus dem Filtrat schießt beim Erkalten das Brasilin in schönen gelblichen Krystallen an und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden. — Man kann auch die Krusten direct mit kochendem Wasser, das einige Procent Salz- oder Schwefelsäure enthält, ausziehen und das beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidende Brasilin durch Umkrystallisiren reinigen. Alle Waschwasser- und Mutterlaugen werden zweckmässig zur Trockne abgedampft unter Zusatz von etwas Kreide, um freie Säure zu neutralisiren; bei der trockenen Destillation liefern sie Resorcin.

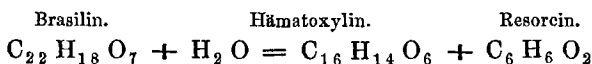
Reines Brasilin ist farblos und giebt auch mit ausgekochtem Wasser ungefärbte Lösungen, welche gebeizte Baumwolle nur schlecht färben. Beim Stehen an der Luft nehmen die Lösungen eine gelbe, dann rothgelbe Färbung an und gewinnen dadurch an Färbekraft; aus solchen Lösungen wird es aber immer schwieriger, wieder krystallisirtes Brasilin zu erhalten.

Reines Brasilin löst sich in sehr verdünnter Natronlauge mit prachtvoller Carminfarbe; wird eine solche Lösung mit etwas Zinkstaub in einem gut geschlossenen Gefäss auf dem Wasserbad erhitzt, so erfolgt bald eine Reduktion, in Folge deren die Flüssigkeit wieder farblos wird. Diese farblose Lösung ist eines der empfindlichsten Reagentien auf Sauerstoff; der geringste Luftzutritt bewirkt wieder intensiv carminrothe Färbung.

Reines oder unreines Brasilin (Brasilienholz-Extract-Krusten) in einer eisernen oder kupfernen Retorte der trockenen Destillation unterworfen, liefern ziemlich viel aufgeblähte Kohle im Rückstand, und man erhält ein wenig gefärbtes Destillat, welches durch ein nasses Filtrum filtrirt (um etwas theerartige Producte auszuscheiden) und auf dem Wasserbad concentrirt, beim Erkalten sehr schöne, wohl ausgebildete, nur wenig gefärbte Krystalle von Resorcin liefert; es ist dies gewiss die einfachste, leichteste und wenigst kostspielige Methode, um Resorcin darzustellen. Die Krystalle in einer Retorte geschmolzen (98—99°) und destillirt (Siedepunkt 266—267°) liefern ein klares farbloses, stark Licht-brechendes Destillat, welches beim Erkalten zu einer langstrahligen, ganz weissen Masse von reinem Resorcin erstarrt. — Eine charakteristische Reaction des Resorcins ist folgende: Die geringste Quantität mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure übergossen, löst sich darin mit orangegelber Färbung auf; diese wird nach und nach dunkler, dann grünlich blau, grün und geht nach 20—30 Minuten in das prachtvollste Blau über; erwärmt man die

blaue Lösung auf 90—100°, so geht das Blau in ebenso schönes Purpurroth über. Die purpurrothe Lösung mit Wasser verdünnt wird gelbroth, beim Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge intensiv carminroth. Die Flüssigkeit zeigt dabei ausgezeichnete Fluorescenz: bei reflectirtem Licht erscheint sie ganz trüb und undurchsichtig, wie wenn ein braunrothgelber Körper in grosser Quantität darin suspendirt wäre.

Die Formel des wasserfreien Brasilins kann durch $C_{22}H_{18}O_7$ ausgedrückt werden; es würde dann folgende Beziehung zwischen Brasilin, Hämatoxylin und Resorcin bestehen:



Hr. O. Witt hat bei Darstellung von α -Naphtoesäure nach der Merz'schen Methode auf Vorschlag von Hrn. Prof. Kopp mit Vortheil das Cyankalium durch getrocknetes gelbes Blutlaugensalz ersetzt und dabei neben grösserer Ausbeute auch sogleich reineres Naphtonitril erhalten. Die Methode lässt sich auch zur Darstellung anderer Nitrile, auch in der Fettreihe anwenden, z. B. lässt sich damit leicht auch Propionitril aus Kaliumäthylsulfat gewinnen; zur fabrikmässigen Darstellung von Naphtoesäure und Benzoessäure hat sie den Vortheil der grösseren Billigkeit und Nichtgiftigkeit des Ferrocyankaliums vor dem (ausserdem häufig Kaliumcyanat enthaltenden) Cyankalium voraus.

Hr. R. Bindschedler, Fabrikant in Basel, gibt folgende leichte Trennungsmethode für Toluidin und Pseudotoluidin. Die Anilinfabrik von Dalsace frères in Paris bringt ein *aniline lourde spéciale* in den Handel, welches zwischen 198—200° siedet, also nur aus Toluidin und Pseudotoluidin besteht. Durch vergleichende Acetylisirungs-Versuche wurde constatirt, dass sich dieses käufliche Toluidin genau so verhält, d. h. genau so viel reines Acetoluidin liefert wie ein Gemenge von 70 pCt. Pseudotoluidin und 30 pCt. Toluidin. — Eine Trennung der beiden Toluidine lässt sich auf folgende Weise bewerkstelligen:

Man löst in 25 Litres kochendem Wasser 2500 Gr. Oxalsäure, setzt 6 Litr. concentrirte Salzsäure (20°) zu und giesst langsam 10 Klgr. käufliches Toluidin ein, erhitzt nochmals zum Kochen und lässt unter beständigem Umrühren auf 60° erkalten und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab. Der Niederschlag gepresst und mit etwas Wasser gewaschen, giebt durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation krystallisirtes Toluidin (Schmelzpunkt 45°).

Zu dem erkalteten Filtrat setzt man unter Umrühren weitere 2 Klgr. Oxalsäure, wodurch der krystallinische Niederschlag vermehrt wird; derselbe besteht aus einem Gemisch von oxalsaurem Toluidin und oxalsaurem Pseudotoluidin; als sehr toluidinreich dient er bei einer neuen Operation für Darstellung von Toluidin.

Ist die Flüssigkeit vollständig erkaltet, so wird nach heftigem Umrühren eine Probe derselben filtrirt. Giebt diese auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Oxalsäurelösung beim Schütteln durchaus keine Abscheidung mehr, so wird die ganze Menge der Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge destillirt und das vom Wasser abgehobene ölige Destillat rectificirt. Das so erhaltene technisch reine Pseudotoluidin kann nur Spuren von Anilin und höchstens sehr geringe Mengen von Toluidin enthalten, da selbst bei Acetylisirung grösserer Quantitäten keine Ausscheidung von Acetoluidin erfolgt. — Das Verfahren kann auch bei Verarbeitung kleinerer Mengen, z. B. 200 Gr. *aniline lourde* angewendet werden.

Hr. Prof. V. Meyer bemerkt mit Rücksicht auf die von Hübner (d. Ber. VI, 110) ausgesprochene Vermuthung, der von V. Meyer und Dulk aus Eisessig und Chloral erhaltene Körper sei eine Säure, die in naher Beziehung zu dem Einwirkungsprodukt von Acetonitril auf Chloral stehe, dass diese Vermuthung irrthümlich sei. Lässt man nämlich eine Mischung von wasserfreiem Chloral und Eisessig über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Krystalle, welche je nach den Versuchsbedingungen, namentlich der schnelleren oder langsamern Verdunstung, entweder gewöhnliches oder ein neues isomeres Chloralhydrat sind.

Bei rascher Verdunstung wurde ein schön krystallisirender Körper erhalten, welcher bei 80° schmolz, (also 23° höher als Chloralhydrat) und dessen Zusammensetzung genau der des Chlorhydrats entsprach:

$$\text{Cl} = 64.47, \text{C} = 14.83, \text{H} = 1.78$$

$$\text{berechnet: Cl} = 64.35, \text{C} = 14.50, \text{H} = 1.81.$$

Bei langsamer Verdunstung wurden Krystalle von niedrigerem Schmelzpunkt (zwischen 60 und 80° bei verschiedenen Versuchen schwankend) in anderen Fällen vollkommen reines gewöhnliches Chloralhydrat (Schmelzpunkt 57°) erhalten. Es ist hiernach kaum zweifelhaft, dass das neue Chloralhydrat unter gewissen Bedingungen in das gewöhnliche überzugehen vermag. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Bezüglich der Verbindung, die nach Meyer und Dulk aus trockenem salzsäurefreiem Chloral und Trimethylamin unter Zischen entsteht, bemerkt Hr. Prof. V. Meyer, dass dieselbe stickstofffrei ist. Das Trimethylamin kann aus dem Reactionsproduct durch einen Luftstrom unverändert wieder gewonnen werden. Die Analysen des weissen amorphen Reactionsproductes haben noch nicht genügend übereinstimmende Resultate gegeben. Durch Wasser erhält man daraus eine schön krystallisirte Verbindung; durch alkoholhaltigen Aether ein schön krystallisirendes Chloral-Alkoholat, das bei 44—46° schmilzt und dessen Analyse ergab:

Cl = 54.82 ; C = 24.39 ; H = 4.05 gefunden

Cl = 55.04 ; C = 24.80 H = 4.62 berechnet.

Die chemische Natur der Verbindung sowie des durch Einwirkung von Wasser entstehenden Productes bleibt noch aufzuklären.

136. A. Henninger, aus Paris 25. März 1873.

Academie, Sitzung vom 10. März.

Hr. A. Wurtz legt der Academie seine schon vor fast drei Jahren zum Abschluss gekommenen Untersuchungen über die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids vor. Er hat dieselbe einerseits bei möglichst niedriger Temperatur durch Diffusion in Luft bestimmt und andererseits durch Verflüchtigen des Chlorids in Phosphorchlorür.

Wenn die anomale Dampfdichte des Phosphorchlorids auf einer Dissociation beruht, so muss, da die Wärme das Hauptagens derselben ist, die Dichte zunehmen, wenn man die Temperatur erniedrigt; ferner muss die Dampfdichte sich der theoretischen auch dann nähern, wenn man die Verdampfung des Chlorids in einer Atmosphäre vor sich gehen lässt, welche mit einem der Zersetzungsprodukte (Chlor oder Phosphordichlorid) angefüllt ist. Beide Folgerungen der Dissoziations-Theorie sind nun durch den Versuch vollkommen bestätigt worden.

Nach der ersten Methode hat er folgende Resultate erhalten:

	Temperatur	Red. Volumen des Perchlorides	Dampfdichte	Partieller Druck des diffundirten Dampfes
I	145°	85.1 ^{cc}	6.70	311 ^{mm}
II	145°	86.0	6.33	307
III	145°	115.3	6.55	391
IV	137°	39.75	6.47	148
V	137°	65.05	6.46	243
VI	137°	63.90	6.42	234
VII	137°	75.27	6.48	281
VIII	137°	79.4	6.54	269
IX	129°	52.8	6.63	170
X	129°	45.1	6.31	165
XI	129°	52.7	6.18	191

Die in der zweiten Versuchsreihe angewendete Methode ist schon früher beschrieben (diese Berichte III, p. 572); es ist jedoch hinzuzufügen, dass bei allen Versuchen der Chlorgehalt des Wassers, über welchem man den Ballon geöffnet, doppelt bestimmt und allein zur Berechnung benutzt wurde (das Totalgewicht der beiden Chloride war