

licher Temperatur, schnell jedoch beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 140—150°. Ausserdem entsteht hierbei in kleinerer Menge  $\alpha$ -toluylsaures Ammoniak.

Colombo und Spica haben die zweite von mir beschriebene Schwefelverbindung, deren Krystallform und Schmelzpunkt sie angeben, ebenfalls aus Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff erhalten; die Bildung des ersten Körpers scheint ihnen entgangen zu sein, vermutlich weil sie das Reactionsprodukt mit Wasser gefällt haben. Sie haben die Verbindung dann mit Zink und Salzsäure reducirt und auf die Weise zwar nicht die freie Base, aber das salzsaure Salz und das Chloroplatinat des oben beschriebenen Phenaethylamins (*ammina alfatohuica*) dargestellt.

Die Eigenschaften derselben stimmen ganz mit den von mir oben angegebenen überein.

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieser Körper beschäftigt und werde demnächst der Gesellschaft weitere Mittheilungen vorlegen.

Chemisches Univers.-Laboratorium zu Bonn, den 12. Mai 1875

## Correspondenzen.

### 198. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 3./15. April 1875.

Die HHrn. F. Beilstein und A. Kurbatow berichten, dass sie aus  $m$   $C_6H_4Cl_2$  Chlornitroanilin  $C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$  in gelben Nadeln erhalten haben. Letztere schmelzen bei 124°—125°, die Acetylverbindung schmilzt bei 115°. Durch Reduction geht dieses Chlornitroanilin in  $C_6H_3Cl(NH_2)_2$  über, welches bei 72° schmilzt.

Bei der Reduction des Dichlornitrobenzols  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  (Schmelzp. 33°) erhielt man das gewöhnliche Dichloranilin (Schmelzp. 63°) und die Acetylverbindung, die bei 142° schmilzt.

$C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$  (Schmelzp. 124—125°) giebt mit salpetriger Säure  $p$   $C_6H_4Cl(NO_2)$ .

$o$  Chloracetanilid (Schmelzp. 87—88°) giebt beim Nitriren  $C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2)$ , das bei 117—118° schmilzt, seine Acetylverbindung schmilzt bei 153—154°. Durch salpetrige Säure wird es in  $p$   $C_6H_4Cl.NO_2$  übergeführt.

Dichlorphenol (Schmelzp. 42—43°, Siedep. 213—214°) giebt mit  $P$   $Cl_3$  gewöhnliches Trichlorbenzol  $C_6H_3Cl_3$  (Schmelzp. 16°, Siedep. 213°). Es wurden dargestellt die Sulfosalze des Trichlorbenzols, ferner  $C_6H_2Cl_3(NO_2)$  (Schmelzp. 58°) und  $C_6H_2Cl_3NH_2$  (Schmelzp. 93—94°).

$C_6H_3Cl_2(NO_2)$  aus  $o-C_6H_4Cl_2$  giebt  $C_6H_3Cl_2(NH_2)$ , (Schmelzp.  $71.5^\circ$ , Siedep. bei  $272^\circ$ ), seine Acetylverbindung schmilzt bei  $120.5^\circ$ .

Hr. E. Wroblewsky hat das Acetometabromparatoluidin nitriert und die Acetylgruppe entfernt. Das erhaltene Bromnitrotoluidin wurde in Bromnitrotoluol verwandelt, welches bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Bromtoluidin gab. Darauf wurde Brom durch H ersetzt und Hr. Wroblewsky erhielt dann Metatoluidin. Dieses Metatoluidin wurde in Metabromtoluol verwandelt und letzteres zu einer bei  $154^\circ$  schmelzenden Säure oxydirt. Auf diese Weise sind die Bromtoluole von folgender Struktur erhalten worden: 1:3 und 1:5, die beide vollständig identisch sind. Diese Thatsache bestätigt die Theorie Kekulé's über die Struktur der Benzolderivate.

Hr. D. Mendelejeff verliest eine Abhandlung des Hrn. Setschenoff, betreffend die Absorption der  $CO_2$  durch Lösungen der Natriumsalze. Hr. Setschenoff theilt die Salze hinsichtlich ihres Verhaltens zu  $CO_2$  in zwei Gruppen. Die Salze der ersten Gruppe verhalten sich indifferent zu  $CO_2$  (z. B. NaCl), die zweite Gruppe hingegen enthält Salze, welche die  $CO_2$  chemisch binden (z. B.  $Na_2CO_3$ ). Bei indifferenten Salzlösungen findet man, dass mit zunehmender Concentration die Lösung des Gases abnimmt und die Absorption überhaupt nach dem Daltonschen Gesetze erfolgt. Im andern Falle wächst die absorbirte Menge  $CO_2$  mit zunehmender Concentration der Lösungen. Eine Abweichung vom Gesetze Daltons findet darin statt, dass diese Grösse langsamer wächst als der Druck. Diese Regeln erfahren jedoch mannigfache Abänderungen. Die  $CO_2$  wird chemisch gebunden von folgenden Natriumsalzen, die nach abnehmendem Absorptionsvermögen hier aufgeführt sind. Neutrales Natriumcarbonat, neutrales Natriumphosphat, Natriumborat, neutrales Natriumcitrat, neutrales Natriumoxalat. Das letztere Salz bildet einen Uebergang zur andern Gruppe, indem hier die Lösung der  $CO_2$  von der Concentration der Flüssigkeit fast unabhängig ist. Verfasser veranschaulicht die Absorption von  $CO_2$  in Lösungen verschiedener Concentrationen durch Curven und kommt zu folgenden Resultaten. Jede Curve eines die  $CO_2$  chemisch bindenden Salzes geht aus zwei anderen Curven hervor, von denen eine den Gang der chemischen Absorption der  $CO_2$  an giebt, die andere die Absorption nach dem Gesetze Daltons. Ueberall wo die  $CO_2$  von Salzlösungen bis zur Bildung von Bicarbonat absorbirt wird (für  $Na_2CO_3$ ), muss die Absorptionscurve eine gerade aufsteigende sein. Bei den andern Salzen muss mit Verstärkung der Concentration der Salzlösungen die Curve aufsteigend sein und wird eine mehr oder weniger ausgebildete Form haben. Die Absorptionscurve der indifferenten Salze muss sich mehr oder weniger nach unten richten.  $NH_4NO_3$  und  $NH_4Cl$  haben sehr abschüssige

Curven. Diese Lösungen binden die  $\text{CO}_2$  nach dem Daltonschen Gesetze. Beim Auflösen dieser Salze in Wasser werden grosse Mengen Wärme gebunden, was bekanntlich in Verbindung steht mit ihrer Dissociation, und diese Eigenschaft besagter Salze erklärt auch die bedeutende Kohlensäureabsorption derselben.

Hr. G. Barsilowsky hat ein neues Azoderivat des Toluols erhalten. Hr. Barsilowsky fand schon früher, dass bei der Oxydation des krystallinischen Toluidins mittelst  $\text{KMnO}_4$  sich ausser dem Azotoluol eine geringe Menge eines rothen Körpers bilde, der dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Azotoluol besitzt. Diese Substanz kann besonders gut aus kochendem Benzol in rubinrothen Krystallen erhalten werden. Aus dieser Verbindung erhielt Verfasser das Hydrazotoluol und das Trinitroazoxytoluol. Die erstere Verbindung erhält man beim Behandeln des rothen Körpers mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr bald röthet. Die Zusammensetzung ist  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Das Hydrazotoluol muss im luftfreien Raume getrocknet werden, es löst sich leicht in kochendem Alkohol, wenig in kaltem, und krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Die Krystalle müssen schnell von der Flüssigkeit getrennt werden, da sie sich sonst röthen, d. h. in Azotoluol zurückverwandelt werden. In trockenem Zustande ist das Hydrazotoluol ziemlich beständig, schmilzt bei  $170\text{--}172^\circ$ , röthet sich jedoch dabei. Erhitzt man die Azoverbindung mit rauchender concentrirter  $\text{HNO}_3$ , so erhält man das Trinitroazoxytoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}(\text{NO}_2)_3\text{N}_2\text{O}$ , welches man beim Abdampfen der Salpetersäure in gelben Blättchen erhält, die nicht ohne Zersetzung smelzen.

Hr. N. Remi hat sich mit der Darstellung des Dibromessigsäureäthyläthers aus Bromal beschäftigt. Er behandelt Bromal mit  $\text{KCy}$  und Alkohol. Die Reaction zwischen den angewandten Präparaten erfolgt vollständig in derselben Richtung, wie Wallach sie für das Chloral nachgewiesen hat. Während der Reaction scheidet sich eine grosse Menge Blausäure ab. Zu dem erhaltenen Produkt wird eine genügende Menge Wasser gesetzt, wo sich dann eine schwere, ölige Schicht abscheidet. Dieser Aether  $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{O}_2$  ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) siedet bei  $192\text{--}195^\circ$  ohne jegliche Zersetzung, erleidet jedoch eine geringfügige Veränderung beim Stehen im Sonnenlicht.

Hr. N. Zinin berichtet über einige Derivate des Lepidens. Früher hat Hr. Zinin gefunden, dass das nadelförmige Oxylepiden beim Ueberhitzen in zwei isomere Verbindungen zerfällt. Sehr leicht geschieht dieses Zerfallen, wenn man den Körper mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge 12 Stunden hindurch an einem aufsteigenden Kühler erhitzt. Aus 20 Gr. nadelförmigen Oxylepidens erhält man 15 Gr. der isomeren oktaëdrischen Verbindung. Wird das Erhitzen nicht vor-

sichtig betrieben, so erhält man nebenbei ein ölförmiges Produkt, was der Grund ist, dass Hr. Zinin früher nur sehr wenig der oktaëdrischen Verbindung erhalten konnte. Die oktaëdrische Verbindung wurde auf zwei Arten reducirt (Zink und Essigsäure und Natriumamalgam). In beiden Fällen bildet sich dabei  $C_{28}H_{22}O_2$  Hydroxylepiden, lange Nadeln, die bei  $251^{\circ}$  schmelzen. Oxydirt man die oktaëdrische Verbindung, so erhält man Blättchen der Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}O_3$ , die bei  $164^{\circ}$  schmelzen, 1 Theil derselben löst sich in 10 Th. kochendem Alkohol, 4 Th. Aether. Ferner sind sie in Essigsäure leicht löslich. Dieses Oxydationsprodukt ist isomer dem Bioxylepiden, welches von Hrn. Zinin aus der nadelförmigen Modification des Oxylepidens erhalten wurde (Zeitschrift f. Chemie 2, VII, 483). Eine siedende alkoholische Aetzkalklösung wirkt auf die Verbindung nicht ein, während das Bioxylepiden bei derselben Reaction in Desoxybenzoin und Benzoësäure zersetzt wird. Durch Behandeln von Lepiden mit Phosphorpentachlorid hat Hr. Zinin früher das Dichloroxylepiden dargestellt. Auch beim Ueberhitzen dieses Körpers entstehen zwei isomere Verbindungen. Die neue Verbindung  $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$  ist in Aether, Alkohol und Essigsäure leicht löslich. 1 Th. löst sich in 16 Th. kochender Essigsäure und krystallisirt aus dieser Lösung in rhombischen Krystallen, die bei  $182^{\circ}$  schmelzen und bei  $200^{\circ}$  1  $H_2O$  verlieren. Neben dieser Verbindung bildet sich eine isomere, die in Alkohol und Aether fast unlöslich ist; 1 Th. derselben löst sich in 36 Th. kochender Essigsäure; sie schmilzt bei  $230^{\circ}$  und hat die Zusammensetzung  $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$ . Reducirt man diese Verbindung mit Essigsäure und Zink, so erhält man lange Nadeln  $C_{28}H_{18}Cl_2O$ , die bei  $166^{\circ}$  schmelzen. 1 Th. löst sich in 12.5 Th. kochender Essigsäure, in 174 Th. kochendem 95procentigem Alkohol. Neben diesem Körper bildet sich bei der Reduction ein schwerer löslicher Körper derselben Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$  Hydrobichloroxylepiden, der 205 Th. kochender Essigsäure zur Lösung erfordert. Er krystallisirt in flockigen, sehr langen Nadeln, die bei  $261^{\circ}$  schmelzen.

Petersburg, den 23./5. April 1875.

### 199. A. Henninger, aus Paris, 12. Mai 1875.

Akademie, Sitzung vom 26. April.

Hr. Berthelot giebt ein Verfahren zur Nachweisung von Aethylalkohol in Holzgeist an, welches auf der verschiedenartigen Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylalkohol und Methylalkohol beruht. Aethylalkohol liefert dabei Aethylen, das in Wasser oder Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist, dagegen von Brom absorbirt wird; Methylalkohol