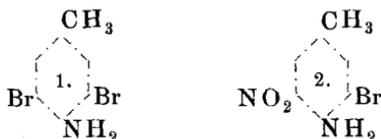


277. E. Wroblewsky: Zur Constitution der Benzolderivate.

(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wie seiner Zeit mitgetheilt, wurden von mir zwei in ihren Eigenschaften sich entsprechende Metabromtoluole, 1:3 und 1:5, erhalten, (diese Berichte VIII, 573) In Folgendem soll zur Frage über die Stellung der übrigen Wasserstoffatome im Toluol eine neue Prüfung gegeben werden.

Zu dem Zwecke benutzte ich Dibromparatoluidin, welches dem Metabrommetanitroparatoluidin analog ist.



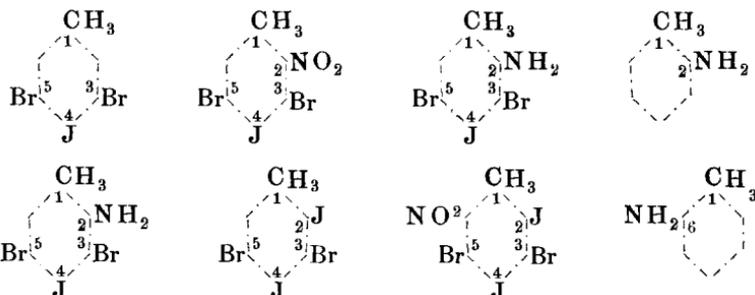
Der Beweis liegt in Folgendem. Wenn in 1. $C_7H_5Br_2NH_2$ die Gruppe NH_2 durch Jod vertreten wird, so resultirt $C_7H_5Br_2J$; Schmelzp. 86° (Ann. Chem. Pharm. 168, 190). Dasselbe Produkt wird aus Bromnitrotoluidin erhalten, indem für NH_2 Jod eintritt, die Nitrogruppe in NH_2 übergeführt wird, und dann an Stelle des Letzteren, nach Griess, Brom eintritt. Das Dibromjodtoluol nitrirte ich auf gewöhnliche Weise vermittelst rauchender Salpetersäure und erhielt $C_7H_4Br_2JNO_2$. Diese Verbindung, mit Wasserdämpfen destillirt, krystallisirte aus Essigsäure in grossen, flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 69° liegt. Bei der reducirenden Einwirkung von Sn und HCl erhält man $C_7H_4Br_2JNH_2$, welches aus Alkohol in bei 64° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Reduction mit Natriumamalgam (bei 4 wöchentlicher Einwirkung auf die siedende Flüssigkeit im Wasserbade) erhielt ich aus letzterer Verbindung Orthotoluidin, dessen Acetylderivat bei 102° schmolz.

$C_7H_4Br_2JNH_2$ führte ich in ein Acetylderivat



über, welches aus Alkohol in zarten Nadeln krystallisirt und bei 121° schmilzt. Letzteren Körper habe ich nitrirt, jedoch gelang es mir nicht, die Gruppe $NH.C_2H_3O$ zu spalten, indem die salpetrige Säure wirkungslos blieb; ich führte daher $C_7H_4Br_2JNH_2$, nach Griess, in $C_7H_4Br_2J_2$ über. Das Dibromdijodtoluol lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren, ist in Alkohol schwer löslich, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 68° . Beim Nitriren mit Salpetersäure von p. sp. 1.5 wurde Jod ausgeschieden, während rauchende Salpetersäure $C_7H_3Br_2J_2NO_2$ giebt, einen mit Wasserdämpfen schwer übergehenden Körper, der aus Alkohol in Tafeln krystallisirt; Schmelzp. 129° . Bei der Reduction dieses Körpers resultirt ein festes Amidoprodukt, welches bei anderthalbmonatlicher Behandlung mit Natrium-

amalgam in der Siedhitze wieder Orthotoluidin gab. Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung des letzteren lag bei 102° . Wenn wir folgendes Schema verfolgen:



so erweist sich, dass ich die Toluidine 1 : 2 und 1 : 6 unter Händen hatte, und scheint mir somit die Richtigkeit der Theorie von Kekulé hinreichend nachgewiesen zu sein. Es sei mir gestattet, das Augenmerk noch auf die Schmelzpunkte zu richten:

bei $C_7 H_4 Br_2^m J^p NO_2^o$	Schmelzp.	69° .
$C_7 H_4 Br_2^m J^p NH_2^o$	-	64° .
$C_7 H_4 Br_2^m J_2^{p-o}$	-	68° .

ist nur eine geringe Differenz vorhanden, während $C_7 H_3 Br_2 J_2 NO_2$ erst bei 129° schmilzt.

St. Petersburg, Juni 1876.

278. L. F. Nilson: Zur Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zufolge der Bildungsart und Zusammensetzung verschiedener von mir untersuchten Selenite habe ich in einer früheren Mittheilung¹⁾ die Ueberzeugung ausgesprochen, dass unter den seltenen Erdmetallen Beryllium als unbestreitbar zweiwerthig, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium dagegen als entschieden vier- oder vielmehr, ganz wie beim Aluminium, mit zwei combinirten Atomen sechswerthig anzusehen wären.

Diese Ansicht wird, wie ich unten zeigen werde, durch die Zusammensetzung der Chloroplatinate der fraglichen Metalle vollkommen bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 655.