

des ausgeschiedenen Silbers zeigt, dass jene Formel völlig unhaltbar ist. Das Atom- resp. Molekülverhältniss von WO_3 : Na_2O : Ag berechnet sich vielmehr annähernd wie 2 : 1 : 2; hieraus ergiebt sich für die Wolframbronze die einfache Formel: Na WO_3 . Derselben entsprechen: $\text{WO}_3 = 90.98 \text{ pCt.}$; $\text{Na}_2\text{O} = 12.16 \text{ pCt.}$ und $\text{Ag} = 42.35 \text{ pCt.}$

Zur Bestätigung dieser Formel wurde noch eine andere, im hiesigen Laboratorium dargestellte Wolframbronze von ausserordentlicher Schönheit und augenscheinlicher Reinheit in derselben Weise untersucht. Die Resultate entsprachen vollständig der Erwartung:

WO_3	90.68	pCt.	—
Na_2O	11.64	-	12.37 pCt.
Ag	41.48	-	41.66

Auch hier hinterliess das Silber beim Auflösen in Salpetersäure einen geringen Rückstand, dessen Menge bei beiden Analysen jedoch nur 0.6 pCt. betrug.

In ähnlicher Weise, wie auf ammoniakalische Silberlösung, wirkt die feingepulverte Wolframbronze übrigens auch auf die alkalischen Lösungen anderer Verbindungen ein; so wird u. a. in der Siedebitze aus alkalischen Kupferlösungen Kupfer, aus alkalischen Quecksilberlösungen Quecksilber reducirt. In kochender alkalischer Lösung von Ferridcyankalium, auch in einer solchen von unterchlorigsaurem Natrium löst sich die Wolframbronze ohne Weiteres auf.

Berlin, anorg. Laboratorium der technischen Hochschule.

564. R. Nietzki: Zur Kenntniss der Toluylendiamine.

(Eingegangen am 27. November.)

Vor einiger Zeit machte Ladenburg¹⁾ auf das charakteristische Verhalten aufmerksam, welches die Orthodiamine gegen Aldehyde zeigen und schlägt daraufhin eine Reaction zur Unterscheidung dieser Basen von den Diaminen der Para- und Metareihe vor.

Nach zahlreichen Belegversuchen, welche für die Zuverlässigkeit dieser Reaction sprechen, unterzieht Hr. Ladenburg das nach Beilstein und Kuhlberg aus Nitracetoorthotoluidin dargestellte Diamin einer Prüfung, und findet, dass sich dasselbe nicht wie ein Orthodiamin verhält.

Da die Ueberführbarkeit des angewandten Nitrotoluidins in Metatoluidin die Metastellung ausschliesst, so bleibt hier nur die Parastellung für die Amidogruppen, mithin die Constitution 1.2.5

¹⁾ Diese Berichte XI, 600, 1850.

Ich habe nun vor einiger Zeit¹⁾) ein Toluylendiamin beschrieben, welches durch seine Ueberführbarkeit in Toluchinon, sowie durch seine Entstehung aus Ortho- und Metatoluidin mit Sicherheit als Paradiimidotoluol charakterisiert wird.

Vom gegenwärtigen Standpunkt der Theorie müsste nun, wenn Ladenburg's Folgerung zutreffend ist, dieser Körper mit dem Ersterwähnten identisch sein.

Der von diesem Forscher gefundene Schmelzpunkt (65°) würde für diese Annahme sprechen, da er dem von mir für meine Substanz beobachteten (64°) nahe kommt, doch sagt Hr. Ladenburg ebenso wenig wie die HH. Beilstein und Kuhlberg etwas über das Verhalten des Körpers gegen oxydirende Agentien.

Ein sorgfältiges Vergleichen beider Basen hat nun in der That ihre Identität und somit die Richtigkeit von Ladenburg's Annahme bestätigt. Da die Reactionen der Diamine durch geringe Verunreinigungen erfahrungsgemäss häufig völlig verändert werden, suchte ich mir vorerst ein völlig reines Material zu verschaffen.

Die durch Reduction des bei 130° schmelzenden Nitroorthotoluidins erhaltene Base wurde zu diesem Zweck mittelst Essigsäureanhydrid in ein Acetyl derivat verwandelt, aus welchem nach wiederholtem Umkristallisiren durch Verseifen mit concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat völlig rein erhalten werden konnte.

Ein Vergleich mit dem aus Amidoazotoluol dargestellten, in gleicher Weise gereinigten Präparaten ergab Folgendes:

Beide Acetyl derivate schmolzen bei 220° und zeigten in Krystallform, Löslichkeit u. s. w. völlige Uebereinstimmung.

Die reinen Chlorhydrate zeigten gegen Oxydationsmittel dasselbe Verhalten. Eisenchlorid z. B. bewirkte in ihren Lösungen keine Farbreaktion, beim Erhitzen destillirte Toluchinon (Schmelzpunkt 67°) mit den Wasserdämpfen über.

War den Lösungen vorher etwas Orthotoluidinsalz hinzugefügt, so entstand auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, bei concentrirten Lösungen ein grüner Niederschlag.

Ich glaube, dass zur Feststellung der Parastellung die Chinon-reaction allein schon genügt, überhaupt lassen sich die Diamine bei völliger Reinheit recht gut durch ihr Verhalten gegen oxydirende Agentien ihrer Stellung nach erkennen. Während die Orthoverbindungen intensiv gefärbte, metallschillernde, krystallinische Niederschläge abscheiden, zeigen weder die Para- noch die Metaverbindungen ähnliche Erscheinungen, während andererseits die letztern sich wieder durch Abwesenheit der Chinonreaction von den Vorbergehenden unterscheiden.

¹⁾ Diese Berichte X, 832.

Fast noch charakteristischer ist das verschiedene Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure: Während die Paraverbindungen, den Monaminen analog, Diazoverbindungen bilden, entstehen aus den Metakörpern bekanntlich dem Phenylenbraun analoge Farbstoffe, aus den Orthoverbindungen dagegen ungefärbte, stickstoffhaltige, beständige Verbindungen.

Auch kann nach bisherigen Erfahrungen die Bildung chrysoidinähnlicher Farbstoffe bei Einwirkung auf Diazoverbindungen als charakteristische Reaction der Metaverbindungen angesehen werden.

Biebrich a/Rh., im November 1879.

565. Richard Meyer und A. Baur: Ueber Hydroxylierung durch directe Oxydation.

(Eingegangen am 26. November.)

Im Verfolg seiner Untersuchungen über die directe Einführung von Hydroxyl in organische Verbindungen¹⁾ hatte der Eine von uns bereits vor einiger Zeit gefunden und gelegentlich kurz erwähnt²⁾, dass die Cumolsulfosäure, ebenso wie die Cuminsäure, durch übermangansaures Kalium sich in eine Oxsäure verwandeln lasse, während die isomere Propylbenzolsulfosäure sich abweichend verhalte. Wir haben diesen Gegenstand seither eingehender untersucht und fanden dabei die Resultate jener ersten Erfahrungen vollkommen bestätigt.

I. Normalpropylbenzol wurde nach Fittig's Angaben synthetisch dargestellt, daraus die Sulfosäure bereitet und diese in das schön krystallisirende Bariumsalz übergeführt. Durch die Analyse wurde es als wasserfrei und rein erkannt und besass auch sonst durchaus die von Fittig angegebenen Eigenschaften. — Es wurde in das Kaliumsalz verwandelt und dieses dann in gleicher Weise, wie es bei den früheren Gelegenheiten beschrieben worden ist, bei Gegenwart von Kalihydrat durch übermangansaures Kalium oxydiert. Die vom gebildeten Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung wurde dann mit Schwefelsäure gerade neutralisiert, zur Trockne verdampft und mit kochendem, 95prozentigen Alkohol extrahirt, bis das zurückbleibende Kaliumsulfat keine organischen Substanzen mehr enthielt. Aus der alkoholischen Lösung konnte dann durch Eindampfen ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten werden, welches sich bei der Analyse als unangegriffenes propylbenzolsulfosaures Kalium erwies. Im lufttrockenen Zustande enthielt es $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283. 1787.

²⁾ Ebendaselbst XII, 1076.