

Ein analoges Verhalten zeigt auch die Propionsäure, welche neben Kohlensäure und Salzsäure unter gleichen Bedingungen Perchloraethan liefert. Perchlormethan war hier nicht nachzuweisen.

Aus der Isobuttersäure entsteht c. p. neben etwas Perchlormethan und Perchloraethan ein Körper, welcher bei $268 - 270^{\circ}$ siedet und dabei die für das Perchlorpropan charakteristischen Zersetzungsercheinungen zeigt. Unterwirft man dies Produkt der bereits früher angegebenen Behandlung, so kann man das Perchlorpropan leicht rein erhalten.

Säuren von der Zusammensetzung der Heptylsäure und Suberinsäure stehen zum Hexan in ähnlichen Beziehungen, wie die Benzoösäure und Phtalsäure zum Benzol. Auf indirectem Wege, nach vorangegangener Abspaltung von Hexan (z. B. durch Behandlung mit Baryhydrat), kann man aus allen derartigen Körpern nach dem oben Mitgetheilten zweifelsohne Perchlorbenzol erhalten. Die zuletzt erwähnten Versuche lassen es indessen nicht unmöglich erscheinen, dasselbe auch in einer Operation durch Perchlorirung aus solchen Fettsubstanzen zu gewinnen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1876.

286. F. Krafft und F. Becker: Ueber das Zerfallen des Naphtalintetrachlorids.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf die Trennung und Reindarstellung gleichzeitig entstehender metamerer Substitutionsprodukte hat man in manchen Fällen grosse Sorgfalt verwandt, dagegen fehlt es noch sehr an Erklärungsversuchen für den hierbei stattfindenden Vorgang. Von vornherein erscheint es möglich, dass das Nebeneinanderstehen solcher Körper unabhängig von einander verlaufenden Processen zuzuschreiben ist, es kann aber auch durch Spaltungen, welche ein und dasselbe zunächst entstandene Additionsprodukt in mehreren Richtungen erleidet, verursacht werden. Der von uns zunächst geprüfte Mechanismus der gleichzeitigen Bildung isomerer Dichlornaphtaline gehört in die zweite Kategorie.

Von den sechs isomeren Modifikationen des Dichlornaphtalins, welche schon Laurent auf die angedeutete Weise erhalten haben will, konnten Faust und Saame bei einer späteren Revision (Ann. Chem. Pharm. 160, 65 ff.) der Laurent'schen Versuche keines wiedergewinnen. Sie erhielten dagegen zwei wohl charakterisirte Isomere: ein bei $35 - 36^{\circ}$ schmelzendes α Dichlornaphtalin und ein bei 68° schmelzendes β Dichlornaphtalin. Ueber die Bildung dieser Kör-

per geben sie an, dass „der Theil der ursprünglich gechlorten Naphtaline, der zwischen 280 und 285° siedet, ein Gemisch von α und β Dichlornaphtalin ist“, welches nach längerem Stehen theilweise krystallinisch erstarrte und aus dem sie durch geeignete Behandlung das β Dichlornaphtalin rein darstellten. Die bei 35—36° schmelzende Modification erhielten sie durch Zersetzung des Naphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge in reinem Zustande, wie aus dem constanten Schmelzpunkt des durch fractionirte Krystallisation zerlegten Präparates hervorgeht.

Um womöglich mehr Klarheit in die Entstehungsverhältnisse dieser beiden Isomeren zu bringen, haben wir uns zunächst Naphtalintetrachlorid in etwas grösserer Menge rein dargestellt. Die Zersetzung dieses Körpers durch alkoholische Kalilauge lieferte α Dichlornaphtalin (Schmp. 35—36°) genau in der von Faust und Saame beschriebenen Weise: eine andere Modification scheint bei Anwendung von überschüssigem Kalihydrat in irgend beträchtlicheren Mengen hierbei nicht zu entstehen.

Ein hiervon abweichendes Resultat erhielten wir jedoch, als wir Naphtalintetrachlorid für sich allein in kleinen Mengen (circa 1 Gr.) möglichst rasch zum lebhaften Sieden erhitzen und dieses kurze Zeit unter Rückfluss fortsetzen. Beim Erkalten erstarrte das Produkt schon weit oberhalb 35° so gut wie ganz zu einer langstrahligen, krystallinischen Masse, die scharf ausgepresst bei 62—64° schmolz und durch einmaliges Destilliren und Umkrystallisiren aus Weingeist das bei 68° schmelzende β Dichlornaphtalin in seidenglänzenden Nadeln völlig rein lieferte (Cl gef. 35.88 pCt., ber. für $C_{10}H_6Cl_2$ 36.04 pCt). Der Siedepunkt lag bei 286—287°, während die α Modification bei 282.5—284° kochte (Barom. 740^{mm}, Therm. in Dampf bis 130°).

Ändert man die Bedingungen beim Zersetzen des Naphtalintetrachlorids in der Weise, dass man grössere Mengen desselben in einer Retorte zum mässigen Sieden bringt und es hierbei so lange erhält, als noch Chlorwasserstoffsäure entweicht, so bekommt man beim Abdestilliren ein bei 282—288° siedendes Oel, welches nur bei guter Abkühlung vollständig erstarrt. Das Produkt schmolz hierauf ganz allmählich von circa 35—60°, und verhielt sich genau wie das Gemenge, welches Faust und Saame in dem Theil der „ursprünglich gechlorten Naphtaline, der zwischen 280 und 285° siedet“, fanden. Trennt man nämlich den bei Sommertemperatur flüssig bleibenden Theil von den nach längerem Stehen in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystallen durch Absaugen, so kann man aus den letzteren durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist das β Dichlornaphtalin leicht rein gewinnen. Das in beträchtlicher Menge gebildete Oel besteht hauptsächlich aus α Dichlornaphtalin: man bekommt dieses bei 34—36° schmelzend, wenn man den von 282—284° siedenden Theil

durch Abkühlen zum Erstarren bringt und geringe, noch nicht untersuchte ölige Vereinigungen durch Abpressen entfernt.

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass bei der Bildung der obengenannten Dichlornaphtaline die Substitution kein einfacher Process ist. Dieselben entstehen vielmehr, indem zunächst ein Additionsprodukt, das Naphtalintetrachlorid, gebildet wird, welches unter Salzsäureabspaltung die Substitutionsprodukte liefert.

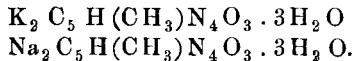
Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1876.

287. H. B. Hill: Ueber die Aether der Harnsäure.

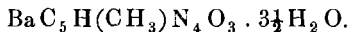
(Zweite Mittheilung.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

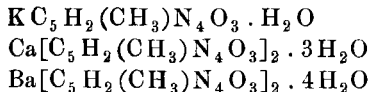
Ich habe bereits¹⁾ die Darstellung und die Eigenschaften der Methylharnsäure, sowie ihrer Zersetzungsprodukte bei Einwirkung von Salzsäure bei 170° beschrieben. Hr. O. R. Jackson hat in dem hiesigen Laboratorium einige Salze dieser Säure dargestellt. Alle untersuchten Salze sind leicht löslich in Wasser und wurden zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Alkohol zur Lösung der Säure in Kali- oder Natronlauge gesetzt, fällt die Salze



Aus einer Lösung in heissem Barytwasser krystallisiren beim Erkalten feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln von der Zusammensetzung



Ein ähnlich krystallisirendes Salz kann mittelst Calciumhydrat bereitet werden. Die Salze



werden durch Einwirkung der Säure auf die betreffenden Carbonate in der Siedehitze bereitet, und durch nachherige Fällung der so erhaltenen Lösungen mit Alkohol. Eine Lösung des Monobariumsalzes giebt mit Natriumsulfat $\text{NaC}_5 \text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf Zusatz von Alkohol; mässig concentrirte Lösungen der Alkalisalze gelatiniren beim Erkalten. Diese Salze beweisen zur Genüge, dass Methylharnsäure wie die Harnsäure selbst eine zweibasische Säure ist, eine jedenfalls bemerkenswerthe und theoretisch interessante Thatsache.

Zur Bestimmung der relativen Stellung der Methylgruppe schien es mir von besonderer Wichtigkeit zu sein, die Oxydation in alkali-

¹⁾ Diese Berichte IX, 370.