

Aus den einzureichenden Vorschlägen muss namentlich auch ersichtlich sein, wie die unter mancherlei Formen angegebene Autorschaft zu registriren beabsichtigt wird.

Der Vorstand wird die Bearbeitung demjenigen Bewerber übertragen, welcher bei sonst gleicher Zuverlässigkeit die geeignetste Form für das Register in Vorschlag bringt. Die Bearbeitung muss im Manuscript 10 Monate nach erfolgter Entscheidung des Vorstandes druckfertig eingeliefert sein.

Für die Bearbeitung ist ein Honorar von 4000 Rmk. festgesetzt, welches der Vorstand bis auf 5000 Rmk. erhöhen wird, wenn das fertige Register in der That allen an dasselbe gestellten Anforderungen genügt.“

3) Der Vorsitzende theilt mit, dass das Münchener Local-Comité sich mit den von dem Vorstande vorgeschlagenen Aenderungen der Instruction für die Executiv-Commission des Liebig-Denkmal's einverstanden erklärt habe und dass demnach der Wahl der beiden von dem Vorstande zu ernennenden Mitglieder dieser Commission kein Hinderniss mehr im Wege stehe. Bei der nunmehr folgenden Wahl werden die Herren A. W. Hofmann und C. Scheibler zu Mitgliedern der Executiv-Commission ernannt.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 237. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 7. Mai; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

#### XLII. Zur Kenntniss des Anthrachinons.

Schon vor mehreren Jahren hatte ich die Beobachtung gemacht, dass eine kochende alkoholische Lösung von Anthracen beim Einleiten von Chlor oder beim Eintropfen von Brom nach kurzer Zeit Anthrachinon ausfallen lässt, und da bei verschiedenen Darstellungen des letzteren Körpers nach dieser Methode aus unreinem Anthracen gute, dem Anthracengehalt nahezu entsprechende Ausbeuten erhalten wurden, so kam ich auf den Gedanken, dass sich vielleicht auf diese Reaction eine einfache Methode zur Bestimmung des Anthracengehaltes in rohen Anthracensorten gründen liesse. Leider haben die Versuche, die Hr. Gaess auf meine Veranlassung in dieser Richtung ausführte, unsere Erwartung nicht be-

stätigt. Aus Rohanthracen, dessen Anthracengehalt nach der bekannten Chromsäuremethode zu 56—57 pCt. wiederholt festgestellt war, erhielt Hr. Gaess bei einer Reihe quantitativer Bestimmungen der durch Chlor entstandenen Anthrachinonmengen Zahlen, aus denen sich der Anthracengehalt immer differierend berechnete — bald um 2, 3, 4 pCt. zu gering, in anderen Fällen, namentlich wenn ein wasserhaltigerer Alkohol angewendet, oder das Einleiten von Chlorgas länger fortgesetzt war, um einige Procenete zu hoch. — Nach unseren Erfahrungen sehen wir den Grund für das Erhalten so abweichender Resultate einmal darin, dass es sehr schwer ist, gerade das Verhältniss des Lösungsmittels zu treffen, bei welchem alles Anthrachinon und nur dieses ungelöst bleibt, und zweitens in dem Umstand, dass leicht gechlornte Anthrachinone entstehen, wie ja nenerdings nachgewiesen ist, dass durch Einleiten von Chlor in alkoholische Anthrachinonlösungen solche gechlornte Produkte dargestellt werden können.

Immerhin aber scheint mir die Reaction an und für sich nicht ohne Interesse, zumal auf dem gleichen Wege Naphtalin nicht in Naphtochinon übergeführt werden kann. So wie wir die Reaction gewöhnlich ausgeführt haben, eignet sie sich ausserdem zu einem Vorlesungsversuch. Wird 1 Gr. Anthracen in einem Kölbchen mit etwa der 4—6 fachen Menge Alkohol übergossen, so dass sich beim Kochen nur ein Theil löst, und dann in die siedende Flüssigkeit ein lebhafter Chlorstrom geleitet oder Brom eingetragen, so entsteht nach einiger Zeit eine klare Lösung, die bei weiterer Zuführung des Halogenes plötzlich stark aufwallt und das gebildete Anthrachinon ausscheidet. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Filtrerrückstand zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit verdünnter Natronlösung ausgewaschen und nach dem Trocknen zwischen zwei Uhrgläser sublimirt. Man erkennt im Sublimat die chlorhaltigen Produkte an ihrer intensiveren gelben Farbe.

Wie das Hydroanthrachinon von Böttcher und Graebe und Liebermann durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge dargestellt worden ist, so erhält man es auch aus dem Anthrachinon durch Behandeln mit Natriumamalgam. Bringt man Anthrachinon mit letzterem zusammen und übergiesst das Gemenge mit Wasser, so erhält man nach kurzer Zeit, namentlich wenn man stärkeres Bewegen des Gefässes vermeidet, eine klare, tiefroth gefärbte Lösung von Hydroanthrachinon-Natron, die nach dem Abgiessen vom überschüssigem Amalgam beim Stehen an der Luft allmählig, schneller beim Schütteln mit Luft, ihre Farbe vollkommen verliert und dabei feine Nadelchen von regenerirtem Chinon ausscheidet. Ich habe diese brillante Reaction in Gemeinschaft mit Hrn. Schnutz etwas eingehender studirt und es ist uns

gelungen, einige Formen für dieselbe aufzufinden, die sie nicht nur zu einem eleganten Vorlesungsversuch, sondern auch zur Nachweisung der geringsten Spuren von Anthrachinon geeignet machen. Man bringt in einem Reagenzcyliner einige Flocken sublimirten Anthrachinons (1 Mgr. ist weitaus hinreichend) mit etwas Natriumamalgam zusammen, und übergiesst mit absolutem, alkoholfreiem, Aether. Schüttelt man die Masse einige Mal tüchtig durch, so verwandeln sich die fein vertheilten Chinonkryställchen in eine braunschwarze, im Sonnenlicht glänzende, Suspension von Krystallfitterchen (vielleicht eine Natriumverbindung des Chinon's?). Lässt man nun einen Tropfen Wasser in den Aether fallen, so entsteht beim leichten Bewegen des Cylinders, namentlich um das Amalgam herum, eine prachtvoll rothe Färbung, die, sobald man die über dem Aether befindliche Luft durch die Masse hindurch schüttelt, sofort verschwindet, um beim ruhigen Stehen nach kurzer Zeit von Neuem zu erscheinen; und dieses Spiel des abwechselnden Erscheinens und Verschwindens der Färbung lässt sich mit derselben Chinonmenge dutzendmal so oft wiederholen, als noch Wasser und Natriumamalgam vorhanden sind. Uebergiesst man ferner Spuren von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol,<sup>1)</sup> so tritt nach ganz kurzer Zeit an der Berührungsstelle von Amalgam und Alkohol die Bildung einer dunkelgrünen Zone ein, die beim leichten Schütteln die ganze Flüssigkeit prachtvoll grün färbt, aber beim Durchschütteln von Luft vollkommen verschwindet. Und auch diese Erscheinung lässt sich mit Spuren von Anthrachinon, wenn Amalgam genug vorhanden ist, beliebig viele Male wiederholen. Beweisen diese Versuche eigentlich schon zur Genüge, dass aus den gefärbten Produkten stets wieder Anthrachinon beim Schütteln mit Luft regenerirt wird, so haben wir es doch nicht für überflüssig gehalten, dieses auch direct nachzuweisen, indem wir nach wiederholt ausgeführter Reaction den Schmelzpunkt der wieder abgeschiedenen Substanz bestimmten. Wir fanden ihn, gleich dem des ursprünglich angewendeten Anthrachinons, nach unseren Thermometern = 275<sup>o</sup>, resp. 277<sup>o</sup> C. Die Frage nach der Zusammensetzung der grünen Verbindung, die bei der leichten Zersetzbarkeit derselben nicht einfach zu erledigen sein dürfte, haben wir uns vorgenommen, weiter zu verfolgen.

Desgleichen habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Schnutz angefangen, die Einwirkung von Zinkaethyl auf Anthrachinon zu studiren. Wir erhalten dabei, indem 4 Mol. Zinkaethyl sich mit 1 Mol. Chinon

<sup>1)</sup> Enthält der Alkohol noch eine Spur von Wasser, so tritt die eben beschriebene Rothfärbung ein, und wiederholt sich nach dem Schütteln mit Luft um so öfter, je mehr Wasser vorhanden war. Eine ausgezeichnet scharfe Reaction, um Alkohol auf einen Wassergehalt zu prüfen!

umzusetzen scheinen, eine sehr lebhaft Reaction, aus der nach dem Zersetzen der braunen, pflasterartigen Masse mit Wasser und Salzsäure (zum Entfernen des Zinkoxydes) eine in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz hervorgeht, die wir jedoch bis jetzt nicht zum Krystallisiren bringen konnten. In Salpetersäure löst sie sich mit Leichtigkeit, und aus dieser Lösung fällt durch Wasser ein festes Nitroprodukt, mit dessen näherer Untersuchung wir soeben beschäftigt sind. Die Einwirkung von Ziukaethyljodid, wie man es direct aus Jodaethyl und Zink erhält, auf Anthrachinon geht weit ruhiger und glatter von Statten, sie lieferte das nämliche Produkt. Wir haben auch die Umsetzung der anderen Chinone — Benzol- und Naphtochinon — mit Zinkaethyl in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, und hoffen, vielleicht in diesen Reactionen ein Mittel zu finden, die schon öfters ausgesprochene Vermuthung zu belegen, dass die Körper, die wir jetzt noch mit dem allgemeinen Namen „Chinone“ zusammenzufassen pflegen, nicht wirklich analog construirt sind.

In dem gleichen Sinne, das möchte ich nicht unerwähnt lassen, habe ich auch die Reaction von Blausäure und von Blausäure und Salzsäure auf die verschiedenen Chinone in Angriff nehmen lassen, und hoffe, bald über die Ergebnisse dieser Untersuchungen Näheres berichten zu können.

Freiburg i. B., den 5. Mai 1877.

### LXIII. Cyankalium und Chlormaleinsäure-Aether.

In Fortsetzung meiner früher mitgetheilten Untersuchungen über die Einwirkung von Cyankalium auf halogenisirte organische Verbindungen habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Franck das Verhalten des Chlormaleinsäure-Aethers, als eines der Addition fähigen Moleküls in dieser Hinsicht näher studirt. — Für die Darstellung dieses Aethers empfehlen wir vom Chlormaleinchlorid zuzugehen und letzteres direct, wie es beim Erhitzen von Weinsäure mit Phosphorpeatachlorid resultirt, mit absolutem Alkohol zu zersetzen. Man erhält dann nach einige Male wiederholter Destillation den Aether als eine fast farblose, unzersetzt destillirende Flüssigkeit. Herr Franck fand den Siedepunkt bei 735 Mm. Barom. = 243—245° C. (uncorr.), das spec. Gewicht bei 20° C. = 1.178. Die Chlorbestimmung ergab 16.99 pCt. Cl, berechnet 17.19 pCt. Cl.

Die Umsetzung des Aethers mit Cyankalium erfolgt von selbst, wenn man 1 Mol. des ersteren mit einer Lösung von 3 Mol. Cyankalium in dem doppelten Gewicht Wasser zusammenbringt und diesem Gemisch soviel Alkohol hinzufügt, dass eine klare Lösung entsteht. Nach etwa 5 Minuten tritt dann starke Wärmeentwicklung ein. Chlor-

kalium scheidet sich in Krystallmassen aus, während die Flüssigkeit eine intensiv braune Farbe annimmt. Nach mehrstündigem Stehen scheint die Reaction beendet, wenigstens wird dann auf Zusatz von Wasser kein Chlormaleinsäure-Aether mehr ausgeschieden. — Wir haben in der verschiedensten Weise versucht, die hier offenbar zunächst entstandenen, cyanirten <sup>1)</sup> Produkte zu isoliren, und der näheren Untersuchung zugänglich zu machen, allein mit vollkommen negativem Resultat. — Es entstehen stets Gemische mehr oder weniger weit der Zersetzung anheim gefallener Produkte, deren Trennung, da sie bei jeder darauf bezüglichen Operation eine weitere partielle Umsetzung erleiden, nicht gelingt. — Wird durch anhaltendes Kochen mit Kali oder mit Salzsäure die vollständige Umsetzung der ursprünglich gebildeten oder schon theilweise zersetzten Cyanverbindungen bewirkt, so resultirt als letztes Produkt nur Bernsteinsäure. Die schliesslich in beträchtlichen Mengen erhaltene Säure lieferte Herrn Franck bei der Analyse:

40.7 pCt. C. und 5.23 pCt. H,

während die Formel der Bernsteinsäure:

40.68 pCt. C. und 5.08 pCt. H

verlangt.

Betrachtet man dieses Endergebniss für sich allein, so erscheint der Totaleffekt der Umsetzung mit Cyankalium als eine Reduction, insofern die Ueberführung der Chlormaleinsäure in Bernsteinsäure durch Substitution von Chlor durch Wasserstoff und zugleich durch Wasserstoffaddition bewirkt wird. Eine Reaction, die der, vor einiger Zeit von Herrn Böttiger (Diese Ber. IX, 1621) angegebenen Ueberführung von Brenztraubensäure in Milchsäure durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure ganz analog ist.

Die einfachste Erklärung des ganzen Vorganges dieser Bernsteinsäurebildung ergibt sich wohl aus der mit meinen frühern Mittheilungen vollkommen harmonirenden Annahme, dass aus der Chlormaleinsäure in Folge gleichzeitiger Substitution des Chlors durch Cyan und Addition von Cyanwasserstoff zuerst eine Dicyanbernsteinsäure entsteht, welche bei der Zersetzung ihrer Cyanreste statt dieser nicht zwei Carboxylgruppen, sondern unter Ausgabe von Kohlensäure einfach zwei Wasserstoffatome im Molekül behält.

Dieser Auffassung gegenüber erscheint es mir von besonderem Interesse, auch das Verhalten der Dibrombernsteinsäure gegen Cyankalium in das Studium zu ziehen. Ich hege keinen Zweifel, dass die hierauf bezügliche Untersuchung, die Herr Calliess im

<sup>1)</sup> Nach Analogieschlüssen wohl: cyanmaleinsaures und dicyanbernsteinsaures Kali.

hiesigen Laboratorium in Angriff genommen hat, zu einem den obigen Thatsachen entsprechendem Resultat führen wird; und ebenso glaube ich, wenigstens vor der Hand, dass auch aus der Monobrombernsteinsäure auf dem gleichen Wege wieder Bernsteinsäure erhalten wird. — Ich lasse daher soeben die von Herrn Orłowski (Diese Ber. IX, 1604) erwähnten Untersuchungen wiederholen. — Zugleich möchte ich, wenn das auch die hier besprochene Frage nicht direct berührt, mir erlauben, zu bemerken, dass auch die von Herrn Orłowski in derselben Notiz (S. 1605) angeführte Verbindung „ $C_2H_3(CN)_3$ “ anderen Erfahrungen gegenüber Bedenken erregen kann, und um den schon öfters von mir betonten Satz, dass sich nicht mehr als eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anlagern lasse, weiter zu prüfen, habe ich die Wiederholung sowohl dieser Reaction, wie auch der von Amato<sup>1)</sup> beschriebenen Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigsäure-Aether in Angriff nehmen lassen.

Freiburg i. B., 12. Mai 1877.

### 238. L. F. Nilson: Ueber Einwirkung von Jod und Alkohol auf Platonitrite.

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

Während meiner fortgesetzten Untersuchung über die Platonitrite<sup>2)</sup> habe ich durch Behandlung der Kalium- und Bariumsalze mit Jod interessante Jododerivate erhalten, über welche ich hier berichten will.

Da die Lösungen der genannten Salze das feste Jod nur sehr langsam und schwierig aufnahmen, liess ich 1 Mol. desselben in alkoholischer Lösung auf 1 Mol. der Platonitrite einwirken. Nach freiwilligem Verdunsten schied die dunkelrothbraune Flüssigkeit kleine, schwarze Krystalle ab, wahrscheinlich ein additives und mit dem von Blomstrand beobachteten Bromid<sup>3)</sup> analoges Produkt. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit trat schon bei 30—40° eine stürmische Entwicklung von Gasen ein, unter denen der Aldehyd schon durch seinen charakteristischen Geruch leicht zu erkennen war; die Lösung wurde heller und heller, endlich klar und schön bernsteingelb. Nur das Kaliumsalz schied ausserdem einen unbedeutenden, festen, schwarzen Absatz an den Rändern des Becherglases ab; es war indessen leicht, das aus der Lösung krystallisirende Jodderivat davon zu befreien, da dieses Salz sich sehr leicht, die schwarze Substanz hinterlassend,

<sup>1)</sup> Lieb. Annal. 162, 390.

<sup>2)</sup> Diese Ber., IX, 1722.

<sup>3)</sup> Journ. 1. prakt. Ch. N. F. 3, 214.