

müsste in diesen Fällen, wie ein Vergleich der Spalten V und VII zeigt, eine weit geringere Ausscheidung von Chinhydron als die thatsächlich festgestellte stattgefunden haben, und gleichzeitig in Lösung grössere Mengen Hydrochinon nachweisbar gewesen sein, was, ausser in geringem Grade in Versuch 2, wo auch schon für das Molekularverhältniss 1:1 überschüssiges Hydrochinon vorhanden, nicht der Fall war.

Ebenso zeigen die Versuche 4—6, in welchen 2 Mol. Chinon auf 1 Mol. Hydrochinon genommen sind, die Unrichtigkeit der Formel  $C_{18}H_{14}O_6$ . Nach dieser müsste hier fast die Gesamtmenge, nicht wie die Versuche ergaben, weniger als  $\frac{3}{4}$  derselben an Chinhydron gefunden werden. Diese grosse Differenz lässt sich nicht mehr auf die Löslichkeit des Chinhydrons schieben. Auch findet man in Lösung viel freies Chinon, wodurch die Ursache der geringen Chinhydronausbeute genügend klar wird. Dies sind aber gerade die Verhältnisse und sehr annähernd die Zahlen, welche die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  erfordert.

Versuch 7 ist nur angestellt um zu zeigen, dass auch ein Ueberschuss von Hydrochinon auf die Zusammensetzung des Chinhydrons ohne Einfluss bleibt.

Demnach entscheiden alle Versuche zu Gunsten der Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  des Chinhydrons. Offenbar sind auch die andern Chinhydronen in ähnlicher Weise aus gleichen Molekülen des Chinons und Hydrochinons zusammengesetzt. Wenigstens liess eine Mischung gleicher Gewichte Thymochinon und Thymohydrochinon neben Thymochinhydron kein Thymochinon mehr im Verdunstungsrückstand erkennen.

Berlin, Organ. Labor. d. Gewerbeakademie.

#### 405. C. Liebermann und H. Plath: Ueber Pseudopurpurin.

Wir haben einige Versuche angestellt, um uns zu vergewissern, ob das Pseudopurpurin wirklich die ihm neuerdings von Rosenstiehl zugewiesene Constitution einer Purpurincarbonsäure  $C_{14}H_4(OH)_3 \cdot O_2 \cdot CO_2H$  besitzt und sind zu einer Bestätigung dieser Ansicht gelangt.

Es hat sich zunächst gezeigt, dass die dieser Formel entgegenstehende Schwierigkeit<sup>1)</sup>, welche in dem von verschiedenen Forschern bisher immer über 1 pCt. zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehalt der Substanz lag, sich beseitigen lässt, wenn man das Rohpseudopurpurin zuerst mehrmals mit Chloroform auszieht, und dann den Rest aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. So wurde eine, in kleinen rothen,

<sup>1)</sup> Siehe auch H. Plath. Diese Berichte 1877, S. 614.

bei 218—220° schmelzenden, Blättchen krystallisirte Substanz erhalten, deren Analyse in zwei verschiedenen Darstellungen ergab:

	Berechnet für $C_{15}H_8O_7$		
C	60.44	59.82 pCt.	60.00 pCt.
H	3.04	2.89 -	2.66 -

Wir sind der Ansicht, dass die Abweichung der früheren Analysen der Anwesenheit von Purpurin zuzuschreiben ist, welches sich schon durch jedes höhersiedende Lösungsmittel in grösserer oder geringerer Menge aus dem Pseudopurpurin bildet.

Entscheidend für die neue Formel ist der von Rosenstiehl und kurz darauf unabhängig auch von Plath angegebene Zerfall des Pseudopurpurins in Purpurin und Kohlensäure, für welchen Rosenstiehl die Gleichung  $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_8O_5 + CO_2$  angiebt. Wir haben diese, seitdem auch von Rosenstiehl quantitativ geprüfte Umsetzung nochmals kontrolliren zu sollen geglaubt, und sind dabei, wie sich aus dem Folgenden ergibt, zu genau denselben Resultaten wie Rosenstiehl gelangt.

Gewogene Mengen reinen Purpurins wurden in einem U-Rohr, durch welches ein trockener und Kohlensäure-freier Luftstrom strich, im Oelbade 3 Stunden lang auf 180—195° erhitzt, und die entwickelten Gase durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr und eben solchen Kaliapparat geleitet. Das Chlorcalciumrohr zeigte nicht die mindeste Zunahme, der Kaliapparat hatte 13.91 pCt. der angewandten Substanz an Kohlensäure aufgenommen, während die Substanz einen Gewichtsverlust von 14.06 pCt. (bei einem zweiten Versuch im Luftbade von 14.54 pCt.) erlitten hatte. Nach der obigen Gleichung berechnet sich ein Verlust an Kohlensäure von 14.66 pCt. Der Rückstand zeigte alle Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Purpurins 251—253°, ohne Weiteres analysirt, ergab er die Zahlen für Purpurin:

	Gefunden.	Berechnet.
C	65.87	65.62 pCt.
H	3.44	3.12 -

Die Reaction ist daher als eine vollkommen glatte zu betrachten.

Zu den bereits bekannten leichten Uebergängen des Pseudopurpurins in Purpurin mögen noch die folgenden Erwähnung finden:

Kocht man Pseudopurpurin kurze Zeit mit Kalilauge, so geht es vollständig in Purpurin über, das man durch Fällen mit Säure und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in den charakteristischen krystallwasserhaltigen Nadeln  $C_{14}H_8O_5 + H_2O$  sogleich rein erhält. Dies giebt ein Mittel, aus dem rohen (Kopp'schen) viel Pseudopurpurin enthaltenden Purpurin in der einfachsten Weise grosse Mengen reinen Purpurins darzustellen.

Versetzt man in kochendem Wasser suspendirtes Pseudopurpurin oder Kopp'sches Purpurin mit Brom, so erhält man unter starker

Kohlensäureentwicklung sofort Monobrompurpurin (gef. 23.79 pCt. Br ber. 23.88 pCt.), welches in hübschen rothen bei 275° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auch diese, aus Pseudopurpurin nach der Gleichung:  $C_{15}H_8O_7 + Br_2 = C_{14}H_7BrO_5 + CO_2 + HBr$  sich bildende Verbindung lässt sich so leicht in grosser Menge gewinnen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Gewerbeakademie.

#### 406. J. H. van't Hoff: Ueber den Zusammenhang zwischen optischer Activität und Constitution.

(Eingegangen am 6. August; verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Nachstehender Mittheilung, die als Fortsetzung derjenigen über Styrol<sup>1)</sup> und Bernsteinsäure<sup>2)</sup> betrachtet werden soll, möchte ich Folgendes voranschicken. Eine Theorie, der bis jetzt keine Thatsache entgegensteht, lässt sich zur weiteren Beurtheilung nur experimentell prüfen. Wenn nun jemand, sei er auch ein um die Chemie verdienster Mann wie Kolbe, meint, dass ein Chemiker sich mit Theorien nicht plagen soll, weil er noch unbekannt und an einer Thierarzneischule angestellt ist; wenn er es nicht für unwürdig hält, die Vertreter einer neuen (event. irrigen) Ansicht zu begrüessen, wie die Helden des Homer ihre Gagner vor dem Kampfe, so behaupte ich, dass ein derartiges Benehmen glücklicherweise nicht als Zeichen der Zeit, sondern als Beitrag zur Erkenntniss eines Einzelnen gedeutet werden soll.

Wo durch die nachgewiesene Inactivität des Styrols (l. c.) und des Trimethylaethylstibinjodids<sup>3)</sup> der Satz, dass sämmtliche der Constitution nach bekannte active Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, allgemeine Gültigkeit erhielt, handelt es sich jetzt um eine zweite Folge der anderweitig entwickelten Ansichten über Atomlagerung im Raum: die Activität verschwindet in denjenigen Derivaten activer Körper, bei deren Entstehen das, was ich die Asymmetrie der Kohlenstoffatome genannt habe, aufhört.

Es handelt sich um eine Lücke, deren Ausfüllung Interesse gewährt bei Prüfung einer bestimmten Ansicht über den Zusammenhang zwischen Activität und Constitution, und deren Existenz wohl der bisherigen Abwesenheit einer derartigen Ansicht zugezählt werden muss.

Nicht jede Reaction, wobei active Körper die Asymmetrie ihrer Kohlenstoffatome einbüssen, ist zur Prüfung des obigen Satzes von

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 215.

<sup>3)</sup> Le Bel. Bull. de la Soc. chim. XXVII, 444.