

Verbindung. Treffend geisselt Dr. Jos. Novák in seinem Lehrbuch der Hygiene (Wien 1881, pag. 504) den Missbrauch des Weinschwefels mit den Worten: »Alles, was Gewinnsucht, Unverstand, Fahrlässigkeit in der Kellerwirthschaft verdirbt, soll durch das Schwefeln gut gemacht werden«.

Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums
zu Budapest, im Mai 1882.

280. E. Kütz: Notiz zur Kenntniss des Cystins.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Aus einer das Cystin betreffenden Arbeit, deren Resultate an einem anderen Orte ausführlich mitgetheilt werden sollen, möchte ich hervorheben, dass Cystin optisch wirksam ist. Es dreht mehr wie doppelt so stark links (-142°) als Traubenzucker rechts dreht. Von Interesse wäre es, wenn Baumann und Preusse¹⁾ ihr Phenylcystin, das in der Krystallform dem Cystin zum Verwechseln ähnlich ist, auf optische Wirksamkeit untersuchen würden.

281. Ad. Claus und L. Spruck: Ueber die Oxydation des Pentachlornaphtalins.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Es ist eine immerhin auffallende Erscheinung, dass bei der Oxydation des Pentachlornaphtalins — aus Dichlornaphtochinon mit Phosphorpentachlorid dargestellt — die vierfach gechlorte Seite des Naphtalinkernes unangegriffen bleibt, und, wie die Versuche Gräbe's²⁾ gezeigt haben, Tetrachlorphtalsäure gebildet wird. In dieser Erwägung musste der von Wreden³⁾ erhobene Einwand, dass bei der im geschlossenen Rohr ausgeführten Oxydation die Bildung der Tetrachlorphtalsäure nicht primär, sondern erst durch secundäre Reaktion aus Anfangs entstandener Monochlorphtalsäure erfolgt sein möchte, von vorneherein nicht so unmöglich erscheinen,

1) E. Baumann und C. Preusse: Zur Kenntniss der synthetischen Prozesse im Thierkörper. Zeitschrift für phys. Chemie V, 309 und diese Berichte XIV, 2701 b.

2) Ann. Chem. Pharm. 149, 18.

3) Diese Berichte II, 591.

zumal bei der Oxydation von Dichlornaphtochinon mittelst Salpetersäure im offenen Gefäss unzweifelhaft nur Phtalsäure gebildet wird. Da wir ausserdem hofften, vielleicht durch geeignete Veränderung der Versuchsbedingungen zu anderen Oxydationsprodukten des Pentachlornaphtalins gelangen zu können, so haben wir bei dem grossen Interesse, welches dieser Gegenstand bietet, eine Reihe von darauf bezüglichen Versuchen ausgeführt.

Für die Darstellung der Tetrachlorphtalsäure nach der von Gräbe gegebenen Vorschrift schien es uns zunächst von Wichtigkeit, die Ausbeuten an dieser Säure quantitativ festzustellen. Bei verschiedenen Versuchen, die stets mit 1 g Pentachlornaphtalin und dem 8 bis 10fachen Gewicht Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.2) unter 5-stündigen Erhitzen auf 180—200° C. ausgeführt wurden, erhielten wir regelmässig 0,4—0,5 g Tetrachlorphtalsäure — das sind also 40 bis 50 pCt. der theoretischen Ausbeute, da nach der Berechnung Pentachlornaphtalin und Tetrachlorphtalsäure im Verhältniss von 300:304 stehen. Wurde weniger Salpetersäure angewendet, so blieb regelmässig ein Theil des Pentachlorids unzersetzt, und wurde längere Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt, so wurde die Ausbeute an Tetrachlorphtalsäure geringer. Ein anderes festes Produkt ausser dieser Säure konnte auch im letzteren Fall nicht isolirt werden, so dass es scheint, als ob die verhältnissmässig geringen Ausbeuten sich darauf zurückführten, dass immer ein Theil der gebildeten Säure — je länger man erhitzt, um so mehr — einer tieferen Zersetzung anheimfällt; dabei ist jedoch zu bemerken, dass man zur Gewinnung der, nicht direkt aus der salpetersauren Lösung auskrystallisirten Säure — da sich durch Ausschütteln mit Aether nur wenig entziehen lässt — diese Lösung zur Trockene eindampfen muss, wodurch wohl auch ein Theil des Verlustes in Folge von Verflüchtigung mit den Dämpfen bedingt sein dürfte. — Nach dem ganzen Verlauf der Reaktion scheint uns kein Grund vorzuliegen, daran zu zweifeln, dass die Bildung der Tetrachlorphtalsäure durch direkte Oxydation des Pentachlornaphtalins erfolgt, dass also die Säure das primäre Produkt der Oxydation ist, und nicht erst durch eine secundäre Chlorirung aus zuerst gebildeter Monochlorphtalsäure entsteht: denn einerseits haben wir bei den wiederholt mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Versuchen niemals eine Spur einer solchen Monochlorphtalsäure auffinden können, und andererseits hat uns noch ein besonderer Versuch davon überzeugt, dass überhaupt unter den Umständen, unter denen die Tetrachlorphtalsäure erhalten wird, eine derartige secundäre Chlorirung, wie sie die von Wreden ausgesprochene Vermuthung voraussetzt, gar nicht so leicht erfolgt: Erhitzt man nämlich Dichlornaphtochinon mit der entsprechenden Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 im

eingeschmolzenen Rohr, so entsteht keine Spur einer gechlorten Phtalsäure!

Behandelt man eine alkoholische Lösung der Tetrachlorphtalsäure mit Natriumamalgam, so wird mit Leichtigkeit alles Chlor durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält, wie vorauszusehen, Phtalsäure: der Eindampfungsrückstand der alkoholischen, stark alkalischen Reaktionslösung enthielt bei unserm Versuch massenhaft Chlor-natrium, und die aus diesem Rückstand abgeschiedene, organische Säure lieferte bei der Sublimation die unverkennbaren langen Nadeln von Phtalsäureanhydrid, welche direkt, ohne weitere Reinigung, den Schmelzpunkt 127—128° C. zeigt.

Abweichend von den, allerdings nur beiläufig gemachten, Angaben Gräbe's fanden wir die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentachlornaphtalin: Freilich ist dieselbe, wie schon Gräbe angeführt hat, eine äusserst langsame, und um 10 g des Pentachlorids vollkommen umzusetzen, ist bei Anwendung von etwa 150 g chlorfreier, rauchender Salpetersäure ein anhaltendes, lebhaftes Kochen von 30—36 Stunden im offenen Gefäss nöthig: Während dieser ganzen Zeit entwickeln sich Ströme von rothen Dämpfen, die durch einen regelmässigen Chlorgehalt ausgezeichnet sind, allein Tetrachlorphtalsäure entsteht unter diesen Umständen nicht. Wenn die Reaktion beendet ist, was man daran erkennt, dass eine klare Lösung entstanden ist, und dass nach dem Entfernen des aufgesetzten Rückflusskühlers chlorfreie Salpetersäure abdestillirt, hat man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten geringe Mengen langer, büschelförmig gruppirter, gelber Nadeln ausscheiden. — Aus dem Reaktionsprodukt von 10 g Pentachlornaphtalin kaum 1 g dieser Substanz.

Aus der von diesen Krystallen getrennten Lösung kann auf Zusatz von Wasser nichts weiter erhalten werden. Es entsteht wohl auf den Zusatz von Wasser eine emulsionsartige Trübung, allein diese setzt sich beim Stehen nur zu Spuren einer verharzten Substanz zusammen, die nicht weiter untersucht werden konnte. Nach dem Eindampfen der wässrigen Salpetersäurelösung bleibt ein Gemenge zurück, welches im Wesentlichen aus kleinen Mengen der erwähnten gelben Substanz, aus Phtalsäure, und aus einer chlorhaltigen Säure, die aber entschieden nicht Tetrachlorphtalsäure ist, besteht. Wir vermuthen, dass die Phtalsäure von einer Verunreinigung des, von uns zu diesen Versuchen angewendeten, Pentachlornaphtalins durch Dichlornaphtochinon herrührt. Wir hatten eben den ganzen Rest unseres Vorrathes an Pentachlorid, ohne dasselbe vorher sorgfältig zu reinigen, der Einwirkung von rauchender Salpetersäure unterworfen. — Die chlorhaltige Säure haben wir bis jetzt noch nicht im ganz reinen

Zustände isoliren können und es muss deren nähere Bestimmung den weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, mit denen Hr. v. d. Lippe eben beschäftigt ist.

Die in Form der gelben Krystallnadeln aus der Salpetersäurelösung erhaltene Substanz zeigte noch, sowie sie sich ausgeschieden hatte, den Schmelzpunkt 248° C. Sie wurde durch wiederholte Sublimation gereinigt und lieferte dabei schön hellgelbe Nadeln, die constant bei 250° C. schmolzen, also merkwürdiger Weise genau den Schmelzpunkt der Tetrachlorphtalsäure besitzen. Nach vorläufigen Analysen ist diese Substanz als ein Trichlornaphtochinon anzusprechen, denn es wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_3Cl_3O_2$
C	45.56	45.88 pCt.
H	1.16	1.14 »
Cl	38.89	40.73 »

Das Trichlornaphtochinon löst sich in heissem Alkohol leicht auf, kann aber aus dieser Lösung nur schwierig wieder krystallisirt erhalten werden. Versetzt man die heisse Lösung tropfenweise mit Wasser so lange, bis die entstandene Trübung beim Aufkochen nicht mehr ganz verschwindet, so scheiden sich beim Erkalten dieser Flüssigkeit sternförmig gruppirte, farblose Blättchen ab, deren Schmelzpunkt constant bei 95° C. liegt. Erhitzt man diese farblose Substanz im geschmolzenen Zustand im Thermostat einige Zeit auf $110-120^{\circ}$ C., so erstarrt sie zu einem braunen festen Kuchen, bei dessen Sublimation nun wieder die ursprünglichen gelben Nadeln mit dem Schmelzpunkt 250° C. erhalten werden. — Offenbar liegt nach diesem Verhalten in den farblosen, bei 95° C. schmelzenden Krystallen eine Krystallwasserverbindung des Trichlornaphtochinons vor.

Beim Erwärmen mit einer wässrig-alkoholischen Natronlösung löst sich das Trichlornaphtochinon — ganz ähnlich wie Dichloraphtochinon — unter intensivrother Färbung der Flüssigkeit auf. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbad wird der Rückstand von Wasser vollkommen mit rother Farbe aufgenommen, und auf Zusatz von Salzsäure wird aus dieser Lösung unter Verschwinden der rothen Färbung ein farbloser, krystallinischer Körper gefällt; dieser kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether und ebenso durch Sublimation leicht gereinigt werden und ist in wässriger Natronlauge mit Leichtigkeit wieder unter Rothfärbung löslich. Merkwürdiger Weise schmilzt auch diese Verbindung wie die gelbe Muttersubstanz des

Trichlornaphtochinon und wie die Tetrachlorphtalsäure genau bei 250° C.!

Auch die eingehendere Untersuchung dieser Substanzen, deren Darstellung in grösseren Mengen mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft ist, wird von Hrn. v. d. Lippe fortgesetzt.

Freiburg, 11. Juni 1882.

282. Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Nachdem die Discussion über die Frage, wie die Konstruktion des dem Benzol zu Grunde liegenden Kohlenstoffkernes C_6 zu interpretiren ist, längere Zeit geruht hatte, ist dieselbe neuerdings von verschiedenen Seiten wieder in Anregung gebracht worden; und zwar sind namentlich gegen die ursprüngliche Kekulé'sche Aufstellung der zwischen den ringförmig gebundenen 6 Kohlenstoffatomen anzunehmenden, abwechselnden, einfachen oder doppelten Bindungen zwei neue Argumente geltend gemacht worden; das ist einmal die bei der Oxydation mittelst salpetriger Säure aus Brenzcatechin oder Protocatechusäure erfolgende Bildung von Carboxytartronsäure¹⁾, und zweitens die Bestimmung der Verbrennungswärme des Benzols im gasförmigen Zustand²⁾. Die letztere Beweisführung bildet eine willkommene Vervollständigung derjenigen Gründe, welche mich wohl zuerst vor 15 Jahren dazu veranlasst hatten, aus rein chemischen Eigenschaften des Benzols und seiner Derivate Zweifel an der Berechtigung der ursprünglichen Kekulé'schen Benzolformel herzuleiten; und wenn man noch die von Ladenburg und Anderen verschiedentlich zur Geltung gebrachten Einwürfe gegen die Kekulé'sche Formel hinzunimmt, so wird man nicht mehr zweifelhaft sein können, dass dieselbe heute in der That nicht mehr als allen thatsächlichen Verhältnissen genügend Rechnung tragend betrachtet werden kann. —

Von den 2 Formeln:



¹⁾ Barth, Wien. Monatsh. I, 869.

²⁾ Thomsen, Diese Berichte XIII, 1811.