

skopische Verhalten unterscheiden sich die beiden Hämoglobine des Pferdeblutes auch durch die Form. Wir haben stets das Oxyhämoglobin in langen, vierseitigen Säulen, das venöse Hämoglobin in dünnen, sechsseitigen Tafeln erhalten, auch ist das letztere in Wasser leichter als das arterielle löslich. Wir beabsichtigen, so lange die kalte Jahreszeit anhält, das venöse Hämoglobin anderer Blutarten zu untersuchen. Vielleicht, dass durch Analysen der reinen, venösen Hämoglobinkristalle sich die Menge des bei ihrer Umwandlung in das Oxyhämoglobin aufgenommenen Sauerstoffs direct wird bestimmen lassen.

Schliesslich bemerken wir, dass einfach aus Pferdeblut, das in gut verschlossenen oder zugeschmolzenen Gefässen gefault ist, durch Zusatz von Alkohol und mehrstündiges Stehen bei Temperaturen unter 0° C. das darin vorhandene venöse Hämoglobin sich als ein dicker Krystallbrei ausscheidet.

Bern, im Januar 1886.

28. W. v. Miller und J. Spady: Zur Abhandlung des Hrn. Alfred Einhorn: »Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe, welcher die Aldehydgruppe im Pyridinkern enthält«.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Unter obigem Titel hat Hr. A. Einhorn¹⁾ eine Reihe von Verbindungen beschrieben, über welche auch wir²⁾ berichtet haben. Hr. Einhorn hat mit seiner Publication sehr geeilt auf einen Vorschlag hin, in welchem unsere Verbindungen beschrieben wurden, um sich uns gegenüber die Gleichzeitigkeit und Unabhängigkeit seiner Untersuchungen zu wahren.

Es wird aber jedem Leser der beiden Abhandlungen aufgefallen sein, dass in den Eigenschaften der beiderseits dargestellten Verbindungen merkwürdige Verschiebungen statt gefunden haben. Während das Einwirkungsproduct von Chloral und Chinaldin, welches wir erhalten haben, ein Molekül Wasser enthält, welches selbst bei 140° nicht entweicht, und es wahrscheinlich macht, dass eine Hydroxyverbindung vorliegt, welche beim späteren Verseifen durch Wasseraustritt eine Säure mit doppelter Kohlenstoffbindung liefert, ist dasselbe Einwir-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3465.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3402.

kungsproduct nach Einhorn wasserfrei, so dass er es direct für ein Trichloräthylidenchinolin hält und auch die hierfür treffende Constitutionsformel aufstellt.

Die aus diesem Chlorproduct durch Kochen mit kohlsaurem Kalium entstehende chlorfreie Säure bezeichneten wir als Chinolin-Py (α -acrylsäure, denn für diese Zusammensetzung sprechen ihre Eigenschaften und die analytischen Zahlenwerthe. Sie war wasserfrei.

Hr. Einhorn indess bekam beim Verseifen seines Chlorproductes mit alkoholischem Natrium wider seine Erwartung keine Chinoly-acrylsäure, sondern eine andere Säure, die sich davon um das Plus eines Moleküls Wasser unterscheidet und da dieses Wasser selbst bei 160° nicht entweicht, so getraut sich Hr. Einhorn nicht, der Säure eine Constitutionsformel zu geben.

Der Chinolin- (Py) α -aldehyd endlich, der bei der Oxydation unserer Chinolinacrylsäure vorauszusehen war und den wir auch alsbald erhielten, schmilzt bei 70—71° und seine Reinheit wurde sowohl durch seine einheitliche krystallinische Beschaffenheit, sowie durch die gut stimmenden analytischen Zahlen bewiesen.

Hr. Einhorn fand für denselben Aldehyd den Schmelzpunkt bei 104°, also einen Schmelzpunkt der fast zusammenfällt mit dem, welchen der eine von uns mit Hrn. Kinkelin für den Chinaldin-aldehyd gefunden hatte¹⁾. Die Zusammensetzung seines Aldehyds hat Hr. Einhorn nur durch die Analyse eines Platindoppelsalzes festgestellt.

Bei der so grossen Verschiedenheit von Körpern, die im Wesentlichen auf gleichem Wege gewonnen wurden, schien es uns zunächst nothwendig, die Schmelzpunkte und die analytischen Zahlen der von uns dargestellten Verbindungen noch einmal auf's Genaueste zu controliren.

Wir setzen im Folgenden die neu angestellten Analysen neben die im vorigen Hefte dieser Berichte von uns publicirten.

1. Einwirkungsproduct von Chloral auf Chinaldin.

I. 0.2540 g Substanz gaben 0.3756 g AgCl.

II. 0.3285 g Substanz gaben 0.4857 g AgCl.

f. $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$	Berechnet	Früher gefunden	Jetzt gefunden		pCt.
			I.	II.	
C	49.63	49.69	—	—	
H	3.45	3.63	—	—	›
N	4.83	4.95	—	—	›
Cl	36.62	36.70	36.63	36.60	›

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3237.

2. Chinolin-(Py) α -acrylsäure.

0.1980 g Substanz gaben 0.5225 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.

0.1800 g Substanz gaben 12.5 ccm Stickstoff bei $t = 22^{\circ}$ C. und bei 701 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_2$	Früher gefunden	Neuerdings gefunden
C	72.36	71.88	71.97 pCt.
H	4.52	5.01	4.85 »
N	7.04	7.55	7.28 »

3. Chinolin-(Py) α -aldehyd.

Hier glaubten wir von einer Wiederholung der Analysen Abstand nehmen zu dürfen, da einerseits die von uns mitgetheilten Zahlen des freien Aldehyds sehr gut mit der Theorie stimmen, andererseits von Hrn. Einhorn der Aldehyd selbst nicht analysirt wurde und also auch keine Vergleichung von Zahlen möglich gewesen wäre. Dagegen haben wir uns von der Richtigkeit des von uns angegebenen Schmelzpunktes noch einmal überzeugt, indem wir den Aldehyd aus Petroläther, dann nach den Angaben des Hrn. Einhorn aus heissem Wasser umkrystallisirten und zwar unter oftmaliger Abänderung der Bedingungen. Aber der Schmelzpunkt blieb bei $70-71^{\circ}$, also um 33° niedriger, als ihn Hr. Einhorn angiebt.

Nachdem wir uns so von der Zuverlässigkeit unserer Angaben überzeugt hatten, konnten wir uns nur noch denken, dass die (scheinbar allerdings unwesentlichen) Abänderungen in den Darstellungsbedingungen, welche Hr. Einhorn eingehalten hatte, seine von den unseren abweichenden Resultate bewirkt habe. Wir haben daher, behufs Vergleichung, die Versuche des Hrn. Einhorn nach seinen Angaben wiederholt.

Einwirkung von Chloral auf Chinaldin.

Wir verwendeten reines Chinaldin vom Siedepunkt $238-240^{\circ}$, brachten dazu die berechnete Menge Chloral und da es Hr. Einhorn als vortheilhaft vorschreibt, auch etwas Chlorzink. Diese Zuthat von Chlorzink zeigte sich aber wenig vortheilhaft. Denn obwohl wir über Wasserbadtemperatur nicht hinausgingen, trat doch unter starkem Aufschäumen Verharzung ein und schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde schien alles in eine kohlige Masse verwandelt. Diese Masse enthielt indess das gesuchte Product. Die Reinigung mit absolutem Alkohol ist schwierig, dagegen erhält man durch Auskochen mit Petroleumäther sofort weisse Krystalle, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem

Alkohol den Schmelzpunkt 146—147° C. zeigten und analysenrein waren. Bei 100° getrocknet lieferten sie folgende Resultate:

0.2650 g Substanz gaben 0.3930 g AgCl.

	Berechnet	Gefunden	Einhorn
für $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$			
Cl	36.62	36.71	39.31 pCt.

Also auch nach der Methode des Herrn Einhorn ergibt sich ein Condensationsproduct, wie wir es gefunden haben.

Die Verseifung dieses Körpers nahmen wir jetzt nicht mit kohlen-saurem Kalium vor, wobei, wie erwähnt, eine fast farblose Lösung entsteht, sondern nach den Angaben des Herrn Einhorn mit Natron-lauge in verdünnter alkoholischer Lösung. Dabei trat eine gelbbraune Färbung ein und die Krystalle, welche allerdings beim Eindampfen des Reactionsproductes erhalten wurden, waren so mit Schmierem ver-unreinigt, dass wir davon Abstand nahmen, auf diesem Wege zur reinen Säure zu gelangen. Die concentrirte Lösung wurde vielmehr mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von etwas Säure zunächst Verunreinigungen gefällt. Dann vorsichtig neutralisirt und so die freie Säure abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir dieselbe in noch schwach gefärbten Nadeln, die wir bei 110° bis zum constanten Gewicht trockneten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2205 g gaben 0.5885 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.

0.2730 g gaben 19.5 ccm Stickstoff bei $t = 20^\circ C.$ und $b = 707$ mm.

	Ber. für $C_{12}H_9NO_2$	Gefunden	Einhorn
C	72.36	72.78	65.77 pCt.
H	4.53	4.96	5.17 »
N	7.04	7.62	— »

Also auch hier wird nach der Methode des Hrn. Einhorn, genau so wie nach der unseren, die von uns bereits mitgetheilte und be-schriebene Chinolincacrylsäure, und zwar ohne Wassergehalt gefunden.

Das analytische Ergebniss des Hrn. Einhorn wäre allerdings, wenn es sich nicht als unrichtig erwiesen hätte, auffallend gewesen, so aber dürfen wir die Säure getrost als Chinolin-(Py) α -acrylsäure ansprechen.

Da diese Säure von Hrn. Einhorn in gleicher Weise wie von uns in Chinolinaldehyd übergeführt wurde, so brauchten wir die Dar-stellung nicht mehr zu wiederholen und begnügten uns, den Aldehyd aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukrystallisiren und auf eine allenfallsige Veränderung des Schmelzpunktes zu achten. Wie schon erwähnt, sind wir in der Lage auch hier unsere früheren Angaben auf-

recht zu erhalten und können wir den von Hrn. Einhorn angegebenen Schmelzpunkt nicht bestätigen.

Wir wollen nun die von uns mitgetheilten Reactionen in der in unserer letzten Mittheilung angedeuteten Richtung weiter verfolgen und haben inzwischen das Einwirkungsproduct des Cincholepidins (Siedep. 256—258^o) auf Chloral näher untersucht und analysirt. Auch hier ergab sich das entsprechende Condensationsproduct von der Formel $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 175^o, eine Chlorbestimmung ergab:

0.2612 g Substanz gaben 0.3967 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$	Geunden
Cl 36.62	36.81 pCt.

München, Laboratorium der k. techn. Hochschule.

29. J. Guareschi: Ueber α -Chlorphtalsäure.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch partielle Oxydation einer Lösung des bei 107^o schmelzenden krystallisirten Dichlornaphtalins in Essigsäure erhielt ich eine neue Chlorphtalsäure.

Man erhitzt zu dem Zwecke auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit vollständig grün wird. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich nur eine kleine Menge von Dichlornaphtalin neben geringen Spuren eines Chinons aus. Die grüne Flüssigkeit hinterliess nach Filtration und Eindampfen einen Rückstand, welcher, in Wasser gelöst, mit Soda übersättigt und filtrirt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgezogen wurde.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt nunmehr die Hälfte des Chlorgehalts des Dichlornaphtalins. Der Aether gab nach der Verdunstung einen Rückstand, dessen wässrige Lösung, mit Thierkohle entfärbt, die neue Chlorphtalsäure lieferte. Die Analyse desselben stimmte auf die Zusammensetzung $C_6H_3Cl \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, seidenartigen, bei 184^o schmelzenden Nadeln. 100 Theile Wasser lösen bei 14^o 2.16 Theile der Säure.