

Hydroxylgruppen im Silicate vor sich. Durch weitere Versuche hoffen wir eine Erklärung für diese Resultate zu finden, welche nach dem Stande unserer gegenwärtigen Erfahrungen ebenso gut eine vollkommene Desintegration des Silicatmoleküles bedeuten können als auch nicht. Gegenwärtig sind wir noch nicht im Stande, eine genügende Erklärung zu liefern.

Unser Hauptzweck bei diesen Versuchen war eine Reaction zu finden, mittels welcher die basischen Hydroxylgruppen eines Silicates erkannt und bestimmt werden könnten. Dieses ist uns bis jetzt nicht gelungen; doch sind hierbei einige neue Thatsachen gefunden worden, die immerhin erwähnenswerth sind.

Im Zusammenhange mit dieser Untersuchung haben wir auch die Einwirkung von dissociirendem Salmiak auf einige Phosphate geprüft. Wir fanden, dass Lazulit und Türkis so gut wie gar nicht angegriffen werden und dass nur sehr wenig Kupfer in letzterem Minerale in lösliche Form gebracht wurde. Die Einwirkung auf Dufrenit war energisch; es wurde eine bedeutende Menge Eisenchlorid gebildet. Die Reaction wurde nicht weiter quantitativ verfolgt.

Washington, D. C., den 17. Februar 1892.

Laboratorium des U. S. Geological Survey.

181. Ossian Aschan: Zur Geschichte der Hydrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch eine unter dieser Rubrik vor Kurzem¹⁾ publicirte Mittheilung von Hrn. W. Markownikow sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Was zuerst den Widerspruch betrifft, der zwischen den Beobachtungen von dem genannten Autor und von mir über die Schmelz- und Siedepunkte der Hexahydrobenzoësäure bestehen soll, will ich hervorheben, dass ich den früher angegebenen Schmelzpunkt (28° C) der destillirten und nachher erstarrten Säure bestimmt habe, während Markownikow's Angabe (28.5—29.5° C) sich auf ein aus Wasser umkrystallisirtes Präparat bezieht. Da ich übrigens den Schmelzpunkt durch Eintauchen des Normalthermometers in eine grössere Menge schmelzender Säure, wodurch die zuverlässigsten Resultate er-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 370.

halten werden ¹⁾), bestimmte und die Temperatur hierbei ganz constant blieb, muss ich meine Angabe aufrecht halten. Die etwas grössere Differenz in dem beobachteten Siedepunkt erklärt sich wieder dadurch, dass ich denselben uncorrectirt und bei einem Luftdruck von nur 725 mm bestimmt habe, während Markownikow ihn allem Anschein nach correctirt angiebt. Nach späteren Beobachtungen liegt der correctirte Siedepunkt der von mir dargestellten Säure bei 232—233° (Quecksilber ganz im Dampf); nach Markownikow siedet sie bei 232—234°.

In seiner Mittheilung bespricht er weiter die Frage der Priorität der Entdeckung der genannten Säure. Thatsächlich hatte mir Markownikow Einiges über diesen Gegenstand mitgetheilt, nur waren die Angaben, die er mir sowohl bei einem persönlichen Zusammenreffen während der Versammlung der russischen Naturforscher in Petersburg vor etwa 2 Jahren, als auch später brieflich zustellte, ziemlich unbestimmt und dürftig, so dass ich kein weiteres Gewicht auf dieselben legen konnte. Aus demselben Grunde habe ich auch keine Erwähnung darüber in meiner Mittheilung gethan. Da seine letzte Publication keinen Zweifel über die Identität seiner Säure mit der Hexahydrobenzoëssäure übrig lässt, bin ich gern bereit, seine Priorität anzuerkennen, um so mehr, da ich die genannte Verbindung nur deshalb darstellte, um sie mit der von mir aus der russischen Naphta isolirten Säure von derselben Zusammensetzung zu vergleichen. Nur möchte ich hinzufügen, was aus der Mittheilung von Markownikow nicht ohne Weiteres verständlich ist, dass ich die Synthese der Hexhydrobenzoëssäure nach einer Methode ²⁾ ausgeführt habe, welche mit der von ihm ³⁾ nichts gemein hat, und ferner, dass meine Versuche über diesen Gegenstand fast ebenso zeitig angefangen worden sind, wie seine.

Einen unrichtigen Ausdruck Markownikow's erlaube ich mir noch zu berichtigen. Er sagt nämlich in der betreffenden Mittheilung, ich hätte die aus dem Erdöl erhaltene Säure, $C_7H_{12}O_2$, für identisch mit Hexahydrobenzoëssäure erklärt. Meine diesbezügliche Aeusserung lautet thatsächlich wie folgt ⁴⁾: »Die Hexanaphtencarbonsäure, welcher, falls sie nach der neuesten Anschauungsweise mit Hexamethylencarbonsäure identisch ist, die Constitution einer hexahydrirten Benzoëssäure zukäme, ist« u. s. w.

Schliesslich möchte ich betreffs der Schlussbemerkung Markownikow's, ich möge ihn entschuldigen, wenn er die Untersuchung

¹⁾ Vergl. Landolt, Zeitschr für phys. Chem. 4, 349.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1864.

³⁾ Diese Berichte XXV, 370.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 871.

über die einbasischen hydroaromatischen Säuren fortsetzen werde, anführen, dass ich mir dieses Studium keineswegs vorbehalten habe, um so weniger, da das Recht des Arbeitens auf diesem Felde nicht mir, sondern dem Laboratorium des Hrn. Prof. v. Baeyer ausschliesslich gehört. Was die Hexahydrobenzoësäure und die theilweise hydrirten Abkömmlinge derselben Stammsubstanz betrifft, um deren Darstellung ich einiges Verdienst erworben, so steht die Untersuchung derselben natürlich sowohl Hrn. Markownikow wie auch jedem andern Chemiker, der das Gebiet selbständig betritt, offen.

Helsingfors, den 29. Februar 1892.

132. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Weiteres über die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf β -Naphtochinon.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(II. Mittheilung über β -Naphtochinon.)

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben kürzlich mitgetheilt, dass die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction unter gewissen Bedingungen zu einem orangerothern, in Alkalien kornblumenblau löslichen Beizenfarbstoff, dem Isonaphtazarin — unter etwas veränderten Bedingungen dagegen zu einer »schön krystallisirenden, farblosen Säure, F. P. etwa 203° «, führt, deren eingehendere Untersuchung wir damals in Aussicht stellten.

Dass diese Substanz zur Klasse der Oxyssäuren gehört, ging schon mit Wahrscheinlichkeit aus ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid hervor, welches — bis zur Farblosigkeit verdünnt — eine intensiv citronengelbe Färbung hervorruft. Thatsächlich liess sich durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid ein Monacetylderivat erzeugen, das — entsprechend der Formel der ursprünglichen Säure $C_{10}H_8O_5$ — die Zusammensetzung $C_{10}H_7O_5(C_2H_3O)$ zeigte. Dass die Säure ausser der Hydroxylgruppe den Atomcomplex der Lactone enthält, ergab ein Titrationsversuch, bei welchem in der Wärme doppelt soviel Alkali verbraucht wurde wie in der Kälte. In Uebereinstimmung damit liessen sich zwei Silbersalze herstellen, den Formeln $C_{10}H_7AgO_5$ resp. $C_{10}H_5Ag_2O_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Für eine hydroxylhaltige Lactonsäure $C_{10}H_8O_5$, welche durch Oxydation von β -Naphtochinon entsteht, können nun folgende vier Symbole in Betracht kommen: