

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 hydrierten 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  $\beta$ -Naphtochinon.**

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

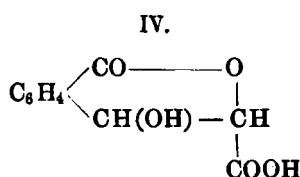
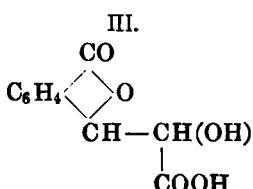
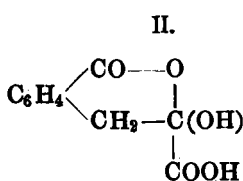
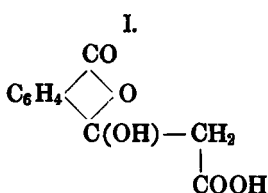
(II. Mittheilung über  $\beta$ -Naphtochinon.)

(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.

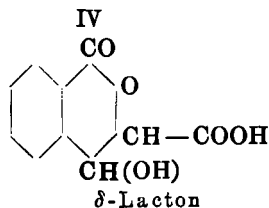
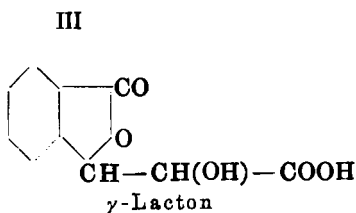
Dass diese Substanz zur Klasse der Oxyssäuren gehört, ging schon mit Wahrscheinlichkeit aus ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid hervor, welches — bis zur Farblosigkeit verdünnt — eine intensiv citronengelbe Färbung hervorruft. Thatsächlich liess sich durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid ein Monacetylderivat 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  $\beta$ -Naphtochinon entsteht, können nun folgende vier Symbole in Betracht kommen:



Mit I und II steht im Widerspruch das indifferente Verhalten der heissen, alkalischen Säurelösung gegen Hydroxylamin, denn diese Lösung müsste — wie sich aus der Titration ergibt — ein Salz der Benzoylessigcarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} \right.$  (I), resp. der Benzylameisencarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH} \end{array} \right.$  (II), enthalten und daher zur Oximbildung befähigt sein. Es bleiben also nur die Formeln III und IV, welche Lactone der Orthophenylglycerincarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH} \end{array} \right.$ , repräsentiren — die erste ein  $\gamma$ -Lacton, die zweite ein  $\delta$ -Lacton dieser Säure. Die Berechtigung dieser beiden Symbole ergibt sich auch aus dem Resultat der Reduction: diese führt zu einer Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , in welcher wir die uns aus früheren Versuchen<sup>1)</sup> wohl bekannte Orthohydrozimmtcarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} \right.$ , wiederfanden.

Welcher von den zwei Formeln III und IV



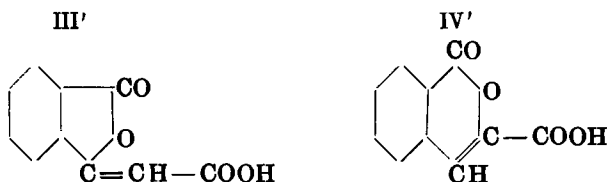
der Vorzug gebührt, lässt sich auf folgendem Weg mit Sicherheit feststellen:

Erhitzt man das Lacton mit concentrirter Salzsäure auf  $160^\circ$ , so verwandelt es sich unter Verlust der Elemente des Wassers in eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1120; XXII, 968 u. 1916; XXIII, 203 u. 1562.

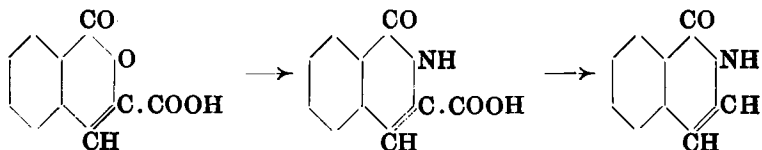
höher schmelzende Säure  $C_{10}H_6O_4$ . Die Titration derselben zeigte, dass sie noch die Lactongruppirung der Muttersubstanz, das Verhalten gegen Acetylchlorid aber, dass sie nicht mehr die Hydroxylgruppe der letzteren enthält. Da sie in Sodalösung Kaliumpermanganat augenblicklich entfärbt und von Natriumamalgam nicht minder energisch wie Zimmtsäure reducirt wird, so darf man die Gegenwart einer Aethylenbindung annehmen; dem widerspricht die Thatsache, dass ihre Chloroformlösung durch die geringsten Brommengen geröthet wird, keineswegs, denn man kennt verschiedene Substanzen mit doppelt gebundenem Kohlenstoffatompaar, welche gleichwohl Brom nicht additionell aufzunehmen vermögen.

Die Säure  $C_{10}H_6O_4$  ist demgemäss eine ungesättigte, hydroxylfreie Lactonsäure, welche — da sie aus dem *o*-Carbonphenylglycerinsäurelacton durch Elimination von Wasser hervorgeht — folgende Symbole III' resp. IV' zu erhalten hat, je nachdem man nämlich dies Lacton im Sinne von III oder IV formulirt:



Das erste ist nun dasjenige, welches nach Gabriel's Untersuchungen<sup>1)</sup> der Phthalylessigsäure zukommt; da aber letztere von unserer Säure  $C_{10}H_6O_4$  bestimmt verschieden ist, so bleibt für diese nur die Formel IV' und mithin für ihre Muttersubstanz, die Lactonsäure  $C_{10}H_8O_6$ , nur die Formel IV.

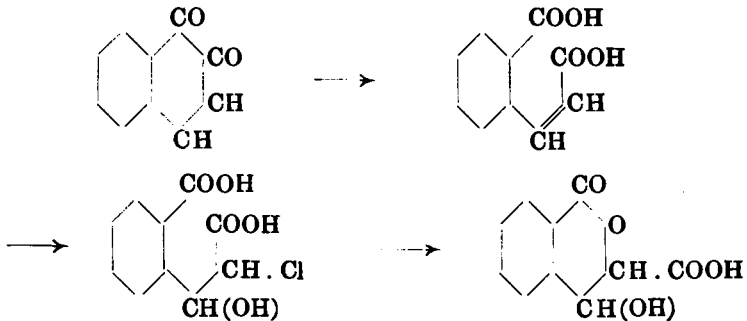
Die Säure  $C_{10}H_6O_4$  wird mit überraschender Leichtigkeit durch Ammoniak in eine neue stickstoffhaltige Säure von der Formel  $C_{10}H_7NO_3$  (F. P. 320°) umgewandelt. Letztere zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und einen schwach basischen Körper  $C^9H_7NO$  (F. P. 208—209°). Wir deuten die Beziehungen aller dieser Substanzen so, wie es folgende Formeln zeigen:



Ob hier wirklich Derivate des »Isocumarins« resp. des Isochinolins vorliegen, müssen weitere Versuche entscheiden, welche ihrem Abschluss nahe sind.

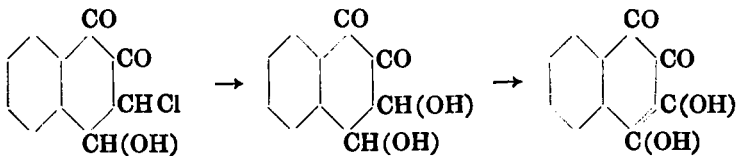
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2526.

Ob die Oxydation von  $\beta$ -Naphtochinon zum *o*-Carbonphenylglycerinsäurelacton unter intermediärer Bildung von *o*-Zimmtcarbonsäure verläuft:



können wir nicht mit Bestimmtheit sagen, weil uns der Nachweis eines derartigen Zwischenproducts bisher nicht gelingen wollte.<sup>1)</sup> Vermuthlich wird die eingehendere Untersuchung der das Lacton — und zwar in grösserer Quantität — begleitenden Säuren Aufschluss über diese Frage geben. Die Entwirrung dieser, wie es scheint, zahlreichen Producte, unter welchen wir bisher nur Phtalsäure in reinem Zustand isolirt haben, ist nicht ganz leicht und wird uns wohl noch einige Zeit beschäftigen.

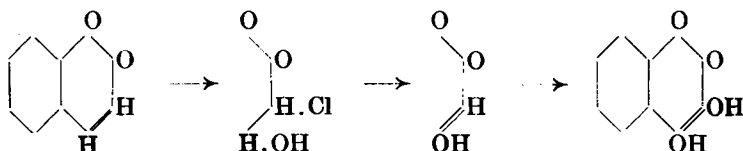
In unserer früheren Mittheilung wurde nachgewiesen, dass unter bestimmten Bedingungen aus  $\beta$ -Naphtochinon und unterchloriger Säure Dioxynaphtochinon (Isonaphtazarin) erhalten wird. Der dort geäusserten Vermuthung: letzteres entstehe möglicherweise aus einem glycolartigen Zwischenproduct



sind die Resultate der inzwischen fortgesetzten Versuche nicht günstig gewesen; wenigstens gelang es uns nicht, eines derartigen Naphtochinoglycols habhaft zu werden. Wohl aber vermochten wir, einen zweiten, schon in unserer ersten Mittheilung kurz erwähnten Farbstoff in reinem Zustande zu isoliren, welcher — obwohl nur in winziger

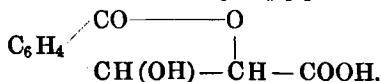
<sup>1)</sup> Dass bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Zimmtcarbonsäure das Chloratom in die  $\alpha$ -Stellung tritt und demgemäss beim nachfolgenden Lactonschluss ein sechsgliedriger Ring entsteht, ist deshalb wahrscheinlich, weil sich die unterchlorige Säure auch an Zimmtsäure in dieser Weise anlagert.

Menge entstehend — vollständig vom Isonaphtazarin getrennt werden kann. Er krystallisirt in orangegelben, glänzenden, bei etwa 256° schmelzenden Nadelchen, bildet mit Alkalien und Alkalicarbonaten tief bordeauxrothe Salze und röthet — wie Isonaphtazarin — Lacmus.<sup>1)</sup> Das Bleisalz bildet einen rothen, das Kupfersalz einen braunrothen Niederschlag. Er ist so empfindlich gegen Alkalien, dass seine wässrige, goldgelbe Lösung durch das hiesige, kalkreiche Brunnenwasser stark geröthet wird. Ist er ein Monooxynaphtochinon — wofür seine Eigenschaften und eine mit sehr geringer Substanzmenge ausgeführte Orientirungsanalyse mit Bestimmtheit sprechen — so dürfte der Weg vom  $\beta$ -Naphtochinon zum Isonaphtazarin an folgenden Zwischenstationen vorbeiführen:



Wir sind mit Herstellung grösserer Mengen dieses schönen Farbstoffes beschäftigt und hoffen, durch nähere Untersuchung desselben die Frage nach dem Oxydationsverlauf des Naphtochinons entscheiden zu können.

*$\delta$ -Lacton der *o*-Carbonphenylglycerinsäure,*



Man erwärmt 125 g Braunstein und 1250 g Salzsäure und leitet das entweichende Chlor in eine vor Licht geschützte und gekühlte Lösung von 375 g Soda im 1250 g Wasser. In diese Flüssigkeit trägt man 12.5 g fein zerriebenes  $\beta$ -Naphtochinon ein; dasselbe geht nach etwa 5 Minuten dauerndem Schütteln unter lebhafter Kohlensäure- und Chlorentwicklung mit hellgelber Farbe in Lösung. Man setzt nun concentrirte Salzsäure hinzu und dampft auf die Hälfte des Volumens ein.

Der erkalteten Lösung können die aus dem Naphtochinon erzeugten Säuren durch Ausäthern entzogen werden; wieviel deren der Aether aufnimmt, ist noch nicht endgültig festgestellt; es scheint: vier. Unter diesen ist — abgesehen von Phtalsäure — am leichtesten rein isolirbar das Lacton der *o*-Carbonphenylglycerinsäure, weil es der wässrigen Lösung am schwersten durch Aether entzogen wird. Es

<sup>1)</sup> In unserer ersten Mittheilung (pag. 136 Zeile 3 von oben) muss vor »Isonaphtazarin« stehen »alkoholisches« und hinter »geröthet« stehen »sondern violett gefärbt«. Wässrige Isonaphtazarinlösung röthet natürlich Lakmus stark.

können davon etwa 8—10 pCt. des angewandten Chinons ohne Schwierigkeit in reinem Zustande isolirt werden; die anderen Säuren entstehen in erheblich grösserer Menge.

Das Lacton hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers in weissen Nadeln, welche langsam aus Wasser krystallisirend die Form langgestreckter, dünner, wasserheller Tafeln von rautenförmigem Querschnitt annehmen; bei freiwilliger Verdunstung wurden mehr oder minder dicke Platten erhalten, über welche Herr Dr. Muthmann uns Folgendes mitzuthellen die Güte hatte:

»Anscheinend rhombische Tafeln von schiefer Auslöschung, welche von einseitig vertheilten Randflächen begrenzt werden, so dass die Krystalle einen asymmetrischen Habitus zeigen. Da jedoch der Winkel der Hauptfläche zu einer der Randflächen fast genau  $90^{\circ}$  gefunden wurde, so dürften die Krystalle dem monosymmetrischen System angehören. Die Hauptfläche ist dann die Symmetrieebene und diese zugleich die Ebene der optischen Axen. Die Auslöschungsrichtung bildet mit der Längsrichtung der Krystalle einen Winkel von ungefähr  $37^{\circ}$ . Durch die Hauptfläche sind natürlich weder optische Axen noch Hyperbeln sichtbar. Grössere Krystalle zeigen — ähnlich wie Kochsalz — einen treppenartigen Aufbau.«

Die Lactonsäure schmilzt bei  $204.5^{\circ}$  und verwandelt sich einige Zeit auf  $225\text{—}230^{\circ}$  erhitzt in eine andre Säure, welche trotz des gleichen Schmelzpunkts nicht identisch zu sein scheint mit der beim Erhitzen des Lactons mit Salzsäure entstehenden Substanz (s. unten). Ueber diese Frage müssen indess weitere Versuche entscheiden.

Eisenchlorid ruft auch in der stark verdünnten Lösung der Lactonsäure eine intensiv citronengelbe Färbung hervor. Ammoniakalische Silberlösung wird auf dem Wasserbad sehr langsam unter Spiegelbildung reducirt.

0.2240 g gaben 0.4717 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_8O_5$	Gefunden
C	57.69	57.40 pCt.
H	3.85	4.00 »

Titration: 0.1158 g Säure brauchten — in der Kälte unter Anwendung von Phenolphthaleïn neutralisirt — 6 ccm einer  $\frac{1}{10}$  normalen Kalilösung. Berechnet für ein Aequivalent: 5.5 ccm.

Diese Lösung wurde eine viertel Stunde mit überschüssigem Kali auf dem Wasserbad erwärmt und dann heiss mit Salzsäure zurücktitirt. Dabei wurden nochmals verbraucht 5.5 cm. Berechnet für ein zweites Aequivalent Kali: 5.5 ccm.

Das Salz der Dicarbonsäure (Phenylglycerincarbonsäure) ist nicht beständig; ein Tropfen überschüssiger Säure verwandelt es theilweise in das Salz der Lactonsäure zurück, so dass sich bald von selbst wieder alkalische Reaction einstellt.

Die wässrige Lösung der Säure  $C_{10}H_8O_5$  neigt zur Uebersättigung.

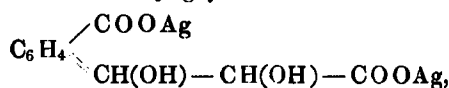
Silbersalz der Lactonsäure,  $C_6H_4$   $\begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH(OH)} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COAg} \end{array}$

fällt aus der in der Kälte hergestellten Lösung von lactonsaurem Ammoniak auf Zusatz von Silbersalpeter als weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag aus, welcher in glänzenden Nadeln krystallisirt.

0.0842 g hinterliessen 0.029 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_7AgO_5$	Gefunden
Ag 34.28	34.44 pCt.

Silbersalz der Phenylglycerincarbonensäure,



scheidet sich in voluminösen, weissen Flocken aus, wenn die in der Hitze mit Natron neutralisirte Lösung der Lactonsäure mit Silbernitrat versetzt wird. Auch dieses Salz ist in Wasser beträchtlich löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Metallabscheidung. Ebenso verhält sich das Monosilbersalz.

0.1917 g hinterliessen 0.0944 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_8Ag_2O_6$	Gefunden
Ag 49.1	49.24 pCt.

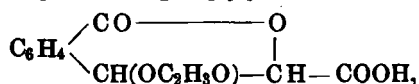
Das Calciumsalz der Lactonsäure krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln und ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem leicht löslich.

Das Zinksalz scheidet sich erst nach einigem Stehen in prächtigen, seideglänzenden Nadeln ab, welche selbst in kochendem Wasser schwer löslich sind; ebenso verhält sich das Cadmiumsalz.

Das Bleisalz bildet einen voluminösen, weissen Niederschlag, welcher sich in sehr viel kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten nach längerem Stehen in äusserst lebhaft glänzenden, stark lichtbrechenden Krystallkörnern ansfällt, welche sich unter dem Mikroskop als durchsichtige, theilweise langgestreckte Tafeln erweisen.

Das Kupfersalz scheidet sich in sehr charakteristischer Weise aus concentrirter Lösung ziemlich bald, aus verdünnter erst nach mehrstündigem Stehen in Form eines himmelblauen, schweren, krystallinischen Niederschlags aus, welcher — ein Mal abgeschieden — sich selbst in viel kochendem Wasser nicht wieder auflöst.

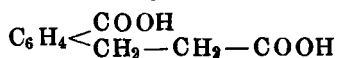
Nachdem die Lactonsäure in stark-alkalischer Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad mit Hydroxylamin erwärmt worden war, wurde sie durch Ansäuern unverändert (Schmp.  $204.5^{\circ}$  und stickstofffrei) zurückerhalten.

*Acetyl-o-carbonphenylglycerinsäurelacton,*

entsteht beim Kochen des Lactons mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° und hinterbleibt nach dem Verdunsten der Acetylierungsflüssigkeit in prächtig glänzenden, weissen Nadeln, welche in Aether und Chloroform schwierig, in Alkohol, Aceton und kochendem Wasser leicht löslich sind und zweckmässig aus letzterem umkrystallisirt werden. Da ihre Procentzahlen von denjenigen der Lactonsäure nur unwesentlich differiren, so bestimmten wir den Metallgehalt des Silbersalzes. Letzteres scheidet sich ganz ähnlich wie das oben beschriebene Monosilbersalz auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des (in der Kälte bereiteten) lactonsauren Ammoniaks beim Reiben mit dem Glasstab sehr bald als schweres, weisses Krystallpulver ab. Aus Wasser, worin es erheblich löslich ist, krystallisirt es in glänzenden Nadeln.

0.742 g lieferten 0.0227 g Silber.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{AgO}_6$	Gefunden
Ag 30.25	30.59 pCt.

*Orthocarbonhydrozimmtsäure,*

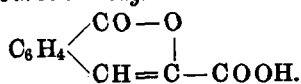
entsteht, wenn die Lactonsäure (0.5 g) mit einem Gemisch constant siedender Jodwasserstoffsäure (10 g) und amorphem Phosphor (1 g) zwei Stunden auf 160° erhitzt wird. Man filtrirt den Rohrinhalt und entzieht die Säure dem Rückstand durch kochendes Wasser. Beim Erkalten krystallisirt sie in seideglänzenden Nadeln, welche nach zweier oder dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den constanten Schmelzpunkt 163—164° zeigen. Das Silbersalz fällt als voluminöser, flockiger Niederschlag aus und löst sich in viel kochendem Wasser, um nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad in prächtigen, seideglänzenden Nadelchen auszukrystallisiren. Das Baryumsalz ist leicht in Wasser löslich. Alle Eigenschaften stimmen mit denjenigen<sup>1)</sup> der Orthocarbonhydrozimmtsäure überein.

0.1642 g lieferten — bei 100° getrocknet — 0.3722 g Kohlensäure und 0.0717 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C 61.85	61.78 pCt.
H 5.15	4.85 „

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1120.



*o*-Carbon- $\alpha$ -oxyzimmtsäurelacton,

Wird zweckmässig bereitet durch mehrstündiges Erhitzen der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$  mit concentrirter Salzsäure auf 160—165°; das Product der Wasserabspaltung findet sich dann in reinem Zustand im Digestionsrohr in Form prachtvoll glänzender, massiver Prismen auskrystallisirt.

Die Säure krystallisirt in farblosen, bisweilen sehr langen Nadeln von hohem specifischen Gewicht, welche bei 237° schmelzen; in kochendem Wasser ist sie ziemlich leicht, äusserst schwer in kaltem löslich; in warmem Alkohol, Eisessig und namentlich in Aceton löst sie sich leicht, in Benzol, Aether, Ligroin und Chloroform sehr schwer. Aus erkaltendem Alkohol krystallisirt sie in dünnen verfilzten Nadeln.

Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Spiegelbildung reducirt.

Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine weisslich gelbe Emulsion, welche sich beim Schütteln oder Erwärmen zu gelben Flocken zusammenballt.

Die Analyse führte zur Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$ .

0.2061 g lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.4743 g Kohlensäure und 0.0645 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$	Gefunden
C	63.16	62.76 pCt.
H	3.16	3.47 »

Titration: 0.1238 g Säure verbrauchten, in wässrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein in der Kälte titrirt, 6.6 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Kali. Berechnet: 6.5 ccm.

Diese Lösung wurde eine viertel Stunde mit überschüssigem Kali auf dem Wasserbad erwärmt und dann heiss mit Salzsäure zurücktitrirt. Dabei waren abermals verbraucht 7.2 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Kali. Berechnet für ein zweites Aequivalent: 6.5 ccm.

Die Säure ist also ebenfalls eine Lactonsäure. Die dicarbon-sauren Salze zeigen die nämliche Unbeständigkeit wie bei der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$  (s. oben.).

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der kalt bereiteten Lösung des Natriumsalzes als voluminöser, flockiger, etwas in Wasser löslicher Niederschlag aus, welcher, an die Luft gebracht, schon während des Filtrirens rothbraun wird.

Die verdünnte Lösung des Mononatriumsalzes giebt mit Baryum-, Quecksilber-, Zink-, Kupfer- und Cadmiumsalzen keine Fällungen; mit Bleinitrat einen voluminösen, weissen Niederschlag, welcher sich in sehr viel kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten flockig wieder ausfällt.

Acetylchlorid wirkt auf die Lactonsäure  $C_{10}H_6O_4$  nicht ein: nach mehrstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  wurde letztere unverändert zurückgewonnen. (F. P. 237<sup>o</sup>, Eisenreaction, Krystallhabitus etc. . .).

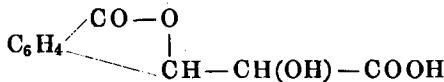
In Sodalösung wird sie vom Natriumamalgam äusserst energisch reducirt; das Reductionsproduct ist eine in Wasser lösliche Säure, welche durch Eisenchlorid in wässriger Lösung (wie Daphnetin) grün gefärbt wird. Mehr konnte bisher wegen Substanzmangel nicht festgestellt werden.

Kaliumpermanganat oxydirt die Säure bei Gegenwart von kohlen-saurem Natrium momentan.

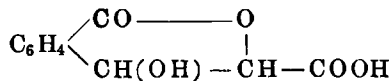
Ueberschüssige Alkalien verändern sie auch beim Erwärmen nicht; dadurch unterscheidet sie sich (wie auch im Uebrigen) sehr wesentlich von der Phталyllessigsäure.

Nachschrift. Die obigen Versuche waren bereits abgeschlossen, als wir das letzte Heft dieser Berichte erhielten, in welchem Zincke über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf  $\beta$ -Naphtochinon berichtet. Derselbe hat das in unserer ersten Mittheilung (diese Berichte XXV, 133) beschriebene Dioxynaphtochinon (Isonaphtazarin) und ferner auch die vorstehend charakterisirte und schon früher (pag. 136) von uns erwähnte Säure  $C_{10}H_6O_5$  erhalten. Die Säure  $C_{10}H_6O_4$  hat er möglicherweise (s. oben) auch in Händen gehabt, aber nicht untersucht (er erwähnt, dass der Körper  $C_{10}H_6O_5$  als Sublimat eine Substanz von F. P. 233<sup>o</sup> giebt, welche auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entstehe, deren Natur aber noch nicht festgestellt werden konnte).

Die thatsächlichen Resultate Zincke's stimmen mit den unsrigen überein; nicht so die Interpretation derselben. Nach Zincke's Erörterungen »bleibt nur« für die Säure  $C_{10}H_6O_5$  die Formel



zu berücksichtigen; an die Möglichkeit der von uns bevorzugten Formel



scheint er gar nicht gedacht zu haben — geschweige, dass er sie durch Versuche ausgeschlossen hätte. Voraussichtlich würde er sie mit in Erwägung gezogen haben, wenn ihm Formel und Eigenschaften der Säure  $C_{10}H_6O_4$  bekannt gewesen wären.

Die Versuchsbedingungen Zincke's weichen nicht unerheblich von den unsrigen ab. Nach seiner Methode entsteht die Lactonsäure als Hauptproduct, andre Säuren als Nebenproduct, nach unserer ist es umgekehrt.

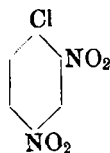
Zur Darstellung der Lactonsäure ist Zincke's Verfahren daher unbedingt vorzuziehen. Dagegen gestattet unsere Methode besser ein gründliches Studium der anderen Säuren; wir möchten bitten, uns die Untersuchung derselben noch einige Zeit ungestört fortsetzen zu lassen; ebenso auch das weitere Studium der Säure  $C_{10}H_6O_4$  und des neben Isonaphtazarin entstehenden, zweiten Farbstoffs.

133. F. Kehrmann und J. Messinger: Ueber das sogenannte Dinitroso-azobenzol von C. Willgerodt.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. März.)

Gelegentlich einer Wiederholung der Versuche Willgerodt's und seiner Schüler<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Körper vom Typus des Dinitrochlorbenzols der Formel,



zu welcher wir durch die Erwägung veranlasst worden sind, dass es prinzipiell unzulässig ist, stereochemische Betrachtungen<sup>2)</sup> an die Bildung und Existenz von Substanzen zu knüpfen, deren Structur im Sinne der Atom-Verkettungs-Lehre durchaus nicht mit Sicherheit festgestellt ist, haben wir entsprechend unserer Erwartung gefunden, dass Willgerodt seine sogenannten Dinitroso-azo-Verbindungen unrichtig auffasst, und dass dieselben in Wirklichkeit Nitro-Derivate sind, und zwar Nitro-Derivate des von Gattermann und Wichmann<sup>3)</sup> vor einigen Jahren entdeckten symmetrischen Phenylazimidobenzols.

<sup>1)</sup> Siehe besonders »Verhandlungen der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Bremen II. Theil, Seite 57 und folgende.

<sup>2)</sup> Verhandlungen, Seite 75 und folgende.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1633.