

582. Fr. Kessel: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der Prüfung von Schwefelwasserstoff auf Arsengehalt stiess ich auf eine interessante Erscheinung im Verhalten dieses Gases zu rother, rauchender Salpetersäure. Das Verhalten dürfte sich für Vorlesungszwecke eignen.

Bekanntlich sollen Schwefelwasserstoff und rauchende Salpetersäure unter Explosion auf einander einwirken. Indem ich unter den nachfolgenden Umständen operirte, blieb regelmässig jede Explosion aus; dagegen verbrannte der Schwefelwasserstoff mit Flamme in den Dämpfen der Säure. Die angewandte Säure hatte ein spec. Gew. von 1.53. Man verfährt folgendermaassen: In einen Halbliterkolben giebt man 60 — 80 ccm kalte, rauchende Salpetersäure (von 1.53) und leitet aus einem Entwicklungssapparat Schwefelwasserstoff, nachdem derselbe eine Waschflasche mit Wasser passirt hat, in schnellem Strom in die Säure. Die Säure erhitzt sich bald bedeutend und der Kolben füllt sich mit rothen, fast undurchsichtigen Dämpfen. Zieht man jetzt das Leitungserohr aus der Flüssigkeit und nähert es langsam der Kolbenöffnung, so wird, an einer gewissen Stelle angekommen, das Schwefelwasserstoffgas sich entzünden und mit blauer, rothgelb gesäumter Flamme brennen. Hält man die Röhre in dieser Höhe und fährt mit raschem Einleiten des Gases fort, so erhält sich die Erscheinung eine geraume Zeit.

Sollte die Flamme zu früh erloschen, so braucht man nur von Neuem etwas Säure zuzufügen, um dieselbe wieder hervorzurufen.

Der Kolbenhals erfüllt sich während des Brennens mit weissen Schwefelsäuredämpfen, während der Raum unterhalb der Flamme mit rothen Dämpfen gefüllt bleibt. Schwefel wird bei richtiger Leitung des Vorganges fast gar nicht abgeschieden.

Graudenz, d. 4. December 1879.

583. P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting: Ueber Dimethylnaphthylamin und Naphtochinon.

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Oxydationsprodukte der methylirten, aromatischen Basen, von denen wir einen Theil in diesen Berichten ¹⁾ veröffentlicht haben, stellten wir auch das von Landshoff ²⁾ entdeckte Dimethylnaphthylamin dar. Wir erhielten es als ein vollkommen farbloses Oel, von eigenthümlich aromatischem,

¹⁾ Diese Berichte XI, 2278.

²⁾ Ebendaselbst XI, 644.

dem Dimethylorthotoluidin ähnlichen Geruche, bei 265—266° constant siedend. Die von Landshoff beschriebenen Farbenreactionen mit Eisenchlorid und Schwefelsäure gab unser anscheinend völlig reines Produkt nicht. — In der Hoffnung zu einem dem Methylviolett analogen Farbstoff zu gelangen, unterwarfen wir es unter ähnlichen Bedingungen der Oxydation, erhielten aber nur ein schwärzliches Harz von stechendem Geruche. Andere Oxydationsmittel, wie Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure, ergaben kein besseres Resultat.

Aus dem Einwirkungsprodukt von Kaliumchromat konnten wir eine kleine Menge eines in gelben Nadeln krystallisirenden Körpers isoliren, der bei 123—124° schmolz und alle Eigenschaften und Reactionen des Naphtochinons besass. — Diese Beobachtung veranlasste uns die Darstellung des Naphtochinons durch directe Oxydation des Naphtylamins, nach Analogie der Nietzki'schen Chinonbereitung, zu versuchen.

1 Theil Naphtylamin wurde in 6 Theilen Schwefelsäure und 25 Theilen Wasser gelöst, und nach und nach 2½ Theile fein gepulvertes Kaliumbichromat unter Abkühlen eingetragen. Es bildet sich ein dicker, schwarzbrauner Niederschlag, der abfiltrirt, über Schwefelsäure getrocknet und nachher mit Aether extrahirt wurde. Die Mutterlauge wurde ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein krystallinischer Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines, bei 125° schmelzendes Naphtochinon darstellte.

Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₂		Gefunden
C	75.95	75.75
H	3.79	4.02.

Neben dem Naphtochinon bildet sich in wechselnder Menge Phtalsäure und ein brauner, in fast allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper. Die Phtalsäure befindet sich in dem in Aether unlöslichen Rückstand, wahrscheinlich in Verbindung mit Chromoxyd. Man erhält sie daraus durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung, Fällen mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether. Sie wurde durch den Schmelzpunkt 128—129° des Anhydrids und die Fluorescenzreaction charakterisirt. Die Ausbeute an Naphtochinon war verschieden; bei einem Versuche mit 10 g erhielten wir 40 pCt., bei andern nur 15 bis 20 pCt. und entsprechend mehr Phtalsäure. Da es uns nicht auf Bereitung grösserer Quantitäten ankam, haben wir keine weiteren Versuche über die günstige Darstellungsweise unternommen.

Aus Naphtionsäure (γ -Amidonaphtalinsulfosäure von Clève) haben wir unter ähnlichen Bedingungen auch eine kleine Menge Naphtochinon erhalten, was der Constitution $\alpha_1-\alpha_2$ dieser Säure entspricht.

Das Naphtochinon giebt mit Dimethylanilin in Gegenwart von Schwefelsäure einen violetten, in Alkohol löslichen Farbstoff, mit Phenol und Resorciu Körper, deren alkalische Lösungen roth sind und fluoresciren. Technisch verwerthbar scheinen uns diese Substanzen nicht zu sein, und verfolgen wir ihr Studium nicht weiter.

La Plaine bei Genf, November 1879.

584. Peter Griess: Amidosäuren mit Alkoholradikalen.

Sechste Mittheilung.

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber dreifach methylirte Amidosalicylsäure.

Ganz ebenso wie in dem Glycocol, der Amidobenzoësäure, Sulfamidsäure etc., können auch in der Amidosalicylsäure (aus der gewöhnlichen, bei 228° schmelzenden Nitrosalicylsäure dargestellt) 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome Methyl ersetzt werden. Von der so entstehenden Verbindung, welche man auch mit dem Namen Oxybenzbetaïn bezeichnen könnte, möchte ich in dem Nachstehenden eine kurze Beschreibung geben. Da die Darstellung derselben im Wesentlichen genau übereinstimmt mit derjenigen des eigentlichen Betaïns aus Jodmethyl und Glycocol¹⁾ so erachte ich es nicht für nöthig, die dabei zu beobachtenden Einzelheiten hier genauer zu erwähnen.

Das Oxybenzbetaïn ist durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet. Es ist leicht löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem es in zolllangen, weissen, glänzenden Nadeln krystallisiert, welche im lufttrockenen Zustande nach der Formel $C_7H_4N(CH_3)_3O_3 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind. Auch vom Alkohol wird es leicht aufgenommen, wogegen es in Aether ganz unlöslich ist. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen stark rothviolett gefärbt. Wie fast alle übrigen Betaïne ist es durch einen stark bitteren Geschmack ausgezeichnet und wie diese verbindet es sich mit Mineralsäuren zu gut krystallisirenden Salzen.

**Jodwasserstoffsäures Oxybenzbetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3$,
 $HJ + H_2O$.**

Es krystallisiert in kurzen, dicken Prismen oder mitunter auch in langen Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser lösen, aber schon löslich in kaltem sind.

Salzsäures Oxybenzbetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3$, HCl .

Spiessige, häufig warzenförmig gruppierte Blättchen. Gegen Wasser verhält es sich wie das vorige Salz.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1407.