

welche bei 172° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper schmeckt ausserordentlich bitter, ist nichtgiftig, besitzt saure Eigenschaften, löst sich daher in verdünnter wässriger Soda. Säuren scheiden ihn aus dieser Lösung unverändert ab. Kocht man seine Lösung in concentrirter Kalilauge ein, so entweicht Ammoniak und wird Benzoësäure erzeugt. Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2O_4$, denn 0.2268 g Substanz lieferten 0.543 g CO_2 , entsp. 65.30 pCt. C. und 0.105 g H_2O entspr. 5.14 pCt. H., während sich für die angegebene Formel 65.38 pCt. C. und 5.14 pCt. H. berechnen.

2. Brenztraubensäure und Benzylcyanid.

Diese beiden Substanzen liefern unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure ein Additionsprodukt, dessen Eigenschaften jenen des vorhin beschriebenen Körpers so sehr entsprechen, dass ich mich begnügen, den Schmelzpunkt des Körpers $C_{19}H_{20}N_2O_4$ anzuführen. Derselbe liegt bei 145° .

München, 11. Juli 1881.

294. O. Miller: Ueber Naphtochinone.

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer vor etwa 5 Wochen an die Annalen der Chemie eingesandten Abhandlung „über einige Phtalsäurederivate“ bemerkte ich am Schlusse derselben, dass es mir gelungen sei, unter Einhaltung gewisser Bedingungen, aus dem Acetyl- α -naphtol durch Oxydation mit Chromsäure eine Oxyphthsäure zu erhalten und dass diese Reaktion auch in anderer Hinsicht Interesse bietet. Ich hatte dabei die neben der Oxysäure auftretenden chinonartigen Verbindungen in Augenmerk, mit deren eingehender Untersuchung ich mich schon seit Monaten befasse und über die zu berichten ich aus Gründen, die aus weiterem ersichtlich sind, einer späteren Zeit überlassen wollte. Da nun auch andererseits Arbeiten über Naphtochinone in Aussicht gestellt worden sind, so glaube ich schon jetzt eine vorläufige Mittheilung über die bei der Oxydation des Acetyl- α -naphtols auftretenden Chinone machen zu müssen, um mir das weitere Studium dieser Verbindungen zu sichern.

Eine Lösung von 80 Th. Chromsäure in 170 Th. Eisessig wird unter Abkühlung in einer Kältemischung mit einer Auflösung von 25 Th. Acetyl- α -naphtol in 100 Th. Eisessig allmählich unter beständigem Umrühren versetzt und das Ganze noch eine Stunde lang in der Kältemischung gelassen. Hat sich während dieser Zeit eine

Ausscheidung gebildet, so wird diese durch ein wenig Wasser in Lösung gebracht, worauf man die Reaktion sich bei Zimmertemperatur vollziehen lässt. Nach etwa 2—3 Tagen ist der Acetyläther verschwunden und die noch bräunlich gefärbte Lösung giebt auf Zusatz von Wasser, oder besser durch Neutralisieren der Essigsäure mit einer concentrirten Sodalösung einen voluminösen, aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag. Die Menge desselben betrug, als Mittel von 3 Bereitungen, auf 10 g Aether bezogen = 6 g. Das Reaktionsprodukt hatte das Aussehen einer einheitlichen Substanz, schmolz, über Schwefelsäure getrocknet, unter vorhergehender Schwärzung bei 115° und gab dabei ein grün gefärbtes Sublimat; seine ungemeine Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen und der eigenthümlich erstickende Geruch, den es den Dämpfen ertheilt, wie auch die Bildung eines farblosen, nach Phenol riechenden Produktes bei der Reduktion, schienen für die Chinonatur dieser Substanz zu sprechen. Weitere Untersuchungen haben denn auch diese Voraussetzung bestätigt, aber auch zugleich die complicirte Natur dieser Substanz erwiesen und zwar gelang mir solches auf folgende Art: Das Rohprodukt wurde durch fraktionirtes Ausziehen mit Naphtäther in 3 Portionen getheilt und diese, jede für sich, der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen unterworfen, wobei das übergehende für jede Portion in 4 durch Farbennüancen unterschiedene Fraktionen getheilt wurde, die sich wieder durch Schmelzpunktsbestimmungen in 3 ungleiche Theile theilen liessen:

I. Schmelzpunkt 120—121°. Bildet den flüchtigsten Theil und beträgt etwas mehr als $\frac{1}{4}$ des Ganzen. Hell orangefarbige Nadeln, die von heissem Wasser zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst werden.

II. Schmelzpunkt 118—119°. Orange- bis dunkelorangefarbige, dicke Nadeln oder Prismen, weniger flüchtig und löslicher in Wasser als I. Etwa die Hälfte des Ganzen.

III. Schmelzpunkt 113—114°. Orange- bis dunkelorangefarbige, feine, lange Nadeln, weniger flüchtig und mehr löslich in Wasser als II. Aus Naphtäther krystallisiert es in ziegelrothen, feinen, langen Nadeln. Schwache Salpetersäure löst es beim Erwärmen. Solche Lösungen geben beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von rothen Nadeln¹).

Die wässrige Lösung dieser Körper wurde durch schwache Kalilauge ($\frac{1}{10}$ Normalösung) schön purpurviolett gefärbt. Starke Kalil-

¹) Als man das Rohprodukt durch Krystallisation aus heissem Wasser reinigen wollte, wurde eine ziemliche Menge einer Substanz erhalten, die grosse Uebereinstimmung, was Aenaueres anbetrifft, mit dem β -Naphtochinon von Stenhouse und Groves zeigte und den Schmelzpunkt 98° besass. Beim Destilliren mit überhitzten Wasserdämpfen wurde aus derselben der Körper III mit dem Schmelzpunkt 118—114° erhalten.

lange löst sie zu einer braunen Flüssigkeit, aus der Salzsäure eine braune Substanz fällt.

Die Analyse des Körpers I gab Zahlen, die der Formel des Naphtochinons entsprechen:

Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₂		Gefunden
C	75.95	75.05 pCt.
H	3.80	4.05 -

Die bei der Verbrennung des Körpers III erhaltenen Zahlen stimmen, was Wasserstoff anbetrifft, gut für Naphtochinon, während der Kohlenstoff zu niedrig gefunden wurde.

α -Naphtol für sich, auf oben angeführte Weise oxydirt, liefert neben kleiner Menge gewöhnlichen Naphtochinons von Schmelzpunkt 124° eine dunkelgefärbte Substanz, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und von sehr complicirter Natur zu sein scheint. Auch die Oxydation des β -Naphtols und dessen Acetylverbindung¹⁾ habe ich in meinen Untersuchungskreis gezogen.

Moskau, Universitäts-Laborat., den 28. Juni 1881.
9. Juli

295. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen von Allantoin im Pflanzenorganismus.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wenn man mit Knospen besetzte Zweige von Holzgewächsen abschneidet und in Wasser stellt, bis die Knospen sich entfaltet haben, so werden die jungen Triebe und Blätter — wie Borodin²⁾ durch mikrochemische Untersuchungen nachgewiesen hat — reich an Asparagin, welches hier höchstwahrscheinlich durch Zerfall von Eiweissstoffen entsteht. Die Vermuthung, dass in solchem Falle neben dem genannten Amide noch andere stickstoffhaltige Stoffe sich bilden würden, veranlasste uns zu einigen Versuchen. Aus Knospen der gewöhnlichen Platane (Platanus orientalis), welche in der angegebenen Weise behandelt worden waren, erhielten wir neben Asparagin einen durch hohen Stickstoffreichtum ausgezeichneten Körper, welcher in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften eine solche

¹⁾ Das Acetyl- β -naphtol bereite ich durch 8 stündiges Erhitzen bis zum gelinden Sieden von 1 Theil β -Naphtol mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid und Auffüllen des Esters mit Wasser. Er besitzt übereinstimmend mit Schäffer einen schwachen anisartigen Geruch, krystallisiert aus Alkohol in langen Spiessen und kann auch aus Wasser unzersetzt umkrystallisiert werden. Er schmilzt bei 70°, nach Schäffer bei 60°.

²⁾ Botanische Zeitung 1878, S. 802.