

welchen eine Stahlnadel, mit daran befindlichem Messingknopf, gesteckt war. Auf die dem Quecksilberspiegel zugewendete Spitze der Nadel wurden bei jedem Versuch kleine Silberscheiben gespiesst, deren Gewicht vor und nach dem Eintauchen ins Quecksilber bestimmt wurde.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde durch die Messingkugel der Nadel das Silberscheibchen an der Spitze der Nadel 60 Secunden lang dem Funkenstrom am Conductor einer Influenzmaschine ausgesetzt und dann, durch Niederdrücken der Messingkugel mit einer Kautschukplatte, wenige Secunden in das Quecksilber getaucht und emporgezogen. Hierbei wurde eine erheblich grössere Menge Amalgam erhalten.

Je vier Versuche ergaben folgende Mittelzahlen:

Ohne Elektrizität 23.07 pCt. Amalgam, mit Elektrizität 72.09 pCt. Amalgam.

Es sei noch erwähnt, dass vor der Wägung die amalgamirten Scheibchen, um mechanisch anhaftendes Quecksilber zu entfernen, bei beiden Versuchsreihen in einer Pappschachtel solange geschüttelt wurden, als noch Quecksilberkugeln abfielen.

Crone a. d. Br. im Juli.

### 345. C. Graebe und F. Bossel: Ueber Oxydation der Naphtalsäure.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Während Naphtalsäure beim Kochen mit Eisessig und Bichromat nicht angegriffen und durch das gewöhnliche Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nur langsam oxydirt wird, geht sie in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat leicht in sauerstoffreichere Säuren über. Aus dem entstandenen Product lässt sich ein schön krystallisirender Körper isoliren, der nach Zusammensetzung und Verhalten als Phenylglyoxyldicarbonsäure aufzufassen ist.

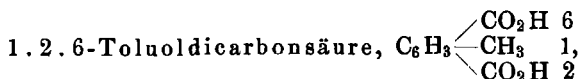


Naphtalsäure. Phenylglyoxyldicarbonsäure.

Es wird also bei der Oxydation der Naphtalsäure der eine Ring unter Abspaltung von zwei Atomen Kohlenstoff genau so zerstört, wie beim Uebergang von Naphtalin in Phtalsäure. Da aber beide Carboxyle der Naphtalsäure erhalten bleiben, so bildet sich eine drei-

basische Ketonsäure. Nebenbei entsteht unter Austritt von einem Molekül Kohlensäure die o-Phenylglyoxylcarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot CO_2H$ .

Die Phenylglyoxyldicarbonsäure ist reichlich in kaltem, sehr reichlich in heissem Wasser und Alkohol und ziemlich gut in Aether löslich. Bei  $238^\circ$  (corr.) schmilzt sie unter Zersetzung und Gelbfärbung. Die Zusammensetzung der Salze beweist, dass sie als dreibasische Säure aufzufassen ist. Phenylhydrazin verwandelt sie leicht in ein Hydrazon. Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird sie reducirt und es entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure die bisher nicht bekannte



welche sehr wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich ist und ohne Zersetzung bei  $235^\circ$  schmilzt.

Während die Phenylglyoxyldicarbonsäure in alkalischer Lösung durch Permanganat nicht weiter oxydirt wird, entsteht beim Erwärmen der freien Säure mit Permanganatlösung sehr leicht Hemimellithsäure,  $1.2.3. C_6H_3(CO_2H)_3$ .

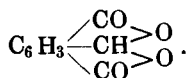
Complicirt verläuft die Zersetzung der Phenylglyoxyldicarbonsäure beim Erhitzen auf  $240\text{--}260^\circ$ ; es wird Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd abgespalten. Beim Kochen des Rückstandes geht ein Theil in Lösung, aus der sich durch Füllen mit Salzsäure zuerst Hemimellithsäure und dann durch Krystallisation eine Benzaldehyd-

dicarbonsäure,  $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{COH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ , isoliren liess. Letztere bildet farb-

lose Krystalle, ist leicht in Wasser löslich und schmilzt bei  $175\text{--}178^\circ$ . Genau wie Phtalaldehydsäure liefert sie mit schwefligsaurem Rosanilin eine violette Lösung und bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon.

Ungelöst bleibt eine gelblich gefärbte Verbindung,  $C_9H_4O_4$ , welche bei  $340^\circ$  noch nicht schmilzt, nicht in Wasser und wenig in Alkohol löslich ist. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Alkohol entsteht dasselbe Hydrazon wie aus der Benzaldehyddicarbonsäure.

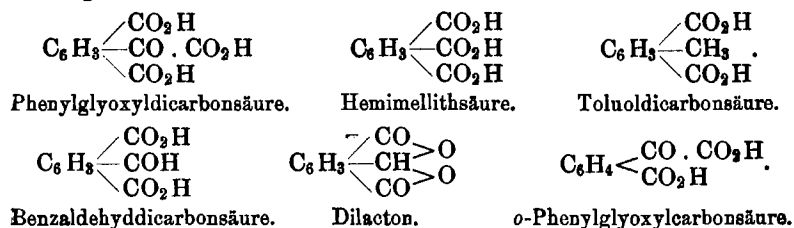
Wir betrachten die Verbindung  $C_9H_4O_4$  daher als ein Dilacton der Benzaldehyddicarbonsäure:



Es ist dies das erste Beispiel eines Dilactons, welches sich von einer Aldehyddicarbonsäure herleitet, und ist es den entsprechenden Derivaten der Ketondicarbonsäuren und zwar den Dilactonen der

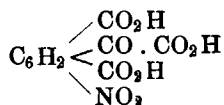
$\beta$ -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure<sup>1)</sup>, der *o*-Benzophenondicarbonsäure<sup>2)</sup> und der Hydrochelidonsäure<sup>3)</sup> an die Seite zu stellen.

Von der Naphtalsäure ausgehend, haben wir daher folgende Verbindungen erhalten.



Von diesen Verbindungen waren nur die von A. Baeyer entdeckte Hemimellithsäure und die von Zincke und Breuer aufgefundenene Phenylglyoxylcarbonsäure bekannt, aber schwer zugänglich.

Aus der Nitronaphtalsäure entsteht durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat die 1.3.2.6-Nitrophenylglyoxyldicarbonsäure,



Ueber diese sämmtlichen Körper soll später ausführlich berichtet werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 346. B. Tollens: Ueber die Ursache der Birotation des Traubenzuckers.

(Eingegangen am 10. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einigen ganz vor Kurzem erschienenen Mittheilungen (Bull. Soc. chim. [3] 9—10, 401, 511) schreibt Béchamp die Birotation des Traubenzuckers, d. h. die Eigenschaft der frisch bereiteten wässrigen Traubenzuckerlösungen, die Ebene des polarisirten Lichtes annähernd doppelt so stark zu drehen, als dies nach 24 Stunden der Fall ist, dem Umstande zu, dass die frischbereiteten Lösungen, wenn auch Traubenzucker-Anhydrid aufgelöst war, doch Traubenzuckerhydrat enthalten. Dies Hydrat soll sich allmählich dissociiren, und dem so entstandenen Anhydride soll die einfache Drehung zukommen.

<sup>1)</sup> Roser, diese Berichte 17, 2770.

<sup>2)</sup> Graebe und Juillard, Ann. d. Chem. 242, 246.

<sup>3)</sup> Volhard, Ann. d. Chem. 257, 48.