

sinkenden Oeles von entschieden mercaptanähnlichem Geruch mit sich. Durch die reichliche Bildung von Schwefelnatrium beim Erhitzen mit Natrium erwies sich dasselbe als stark schwefelhaltig. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Zur genaueren Untersuchung reichte seine Menge nicht hin. Es ist hiermit zum ersten Male eine organische Schwefelverbindung als Spaltungsproduct des Eiweisses erhalten worden.« Der in der citirten Baumann'schen Abhandlung auf das Methylmercaptan bezügliche Passus lautet: »In weniger directer Beziehung zur Thiomilchsäure steht das von Nencki in den Darmgasen, im Harn nach Spargelgenuss und bei der Eiweissfäulniss aufgefundene Methylmercaptan.« Was die citirte Arbeit von Rubner betrifft, so hat er in einer ausführlichen Arbeit unter Benutzung der von mir ausgearbeiteten Methoden die Bildung des Methylmercaptans aus verschiedenen pflanzlichen und thierischen Stoffen untersucht.

Das Methylmercaptan als Spaltungsproduct der Eiweisskörper ist zuerst von mir und N. Sieber<sup>1)</sup> bei der Eiweissgährung aufgefunden worden. Von N. Sieber und S. Schoubenko<sup>2)</sup> wurde es in meinem Laboratorium durch Schmelzen verschiedener Proteinsubstanzen mit Kali erhalten, von L. Nencki<sup>3)</sup> in den menschlichen Darmgasen nachgewiesen und von L. Rekowski<sup>4)</sup>, ebenfalls in meinem Laboratorium, auf seine toxicologische Wirkung untersucht.

### 33. J. T. Hewitt und A. J. Turner: Ueber die Einwirkung von $\beta$ -Naphtol auf Aldehyde.

(Eingegangen am 21. Januar.)

Die gleich betitelte Mittheilung des Hrn. Rogow im letzten Hefte dieser Berichte<sup>5)</sup> veranlasst uns, über eine Substanz, welche wir durch Wechselwirkung zwischen  $\beta$ -Naphtol und Benzaldehyd in Eisessiglösung gewonnen haben, jetzt kurz zu berichten. Bekanntlich hat Claisen<sup>6)</sup> bei dieser Reaction anhydridartige Körper erhalten

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte f. Chem. 10, 526 [1889].

<sup>2)</sup> Arch. des sciences biol. de l'Institut de méd. exp. de St. Petersbourg T. I p. 314.

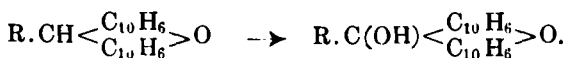
<sup>3)</sup> Wiener Acad. Ber., math.-naturw. Classe, 98, 437.

<sup>4)</sup> Arch. des scienc. biol. de St. Petersbourg T. II p. 205; vgl. auch Maly's Jahresb. für 1892. p. 8 u. 309 u. für 1893 p. 90, 518 u. 632.

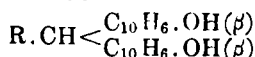
<sup>5)</sup> Diese Berichte 33, 3535 [1900].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 237, 261. Man vergleiche Trzeinski, diese Berichte 17, 499 [1884].

seine Resultate werden durch diese jüngst erschienene Arbeit Rogow's bestätigt. Wir haben uns ebenfalls bemüht, solche Körper möglichst rein zu gewinnen, in der Hoffnung, dass wir dieselben durch Oxydation in Analoga des Xanthydrols überführen könnten:



Um die Anhydride zu gewinnen, haben wir versucht, einfache Condensationsproducte des Typus



zu erzeugen und diese durch folgende Wasserabspaltung in die Analoga des Xanthens überzuführen.

Vor einigen Jahren hat Zenoni<sup>1)</sup> die Einwirkung der Nitrobenzaldehyde auf  $\beta$ -Naphthol untersucht und Körper der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2$  erhalten; dieselben wurden durch Kochen der sauren Lösungen leicht in die Anhydride übergeführt.

Löst man Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol in kaltem Eisessig auf, so tritt keine Condensation ein; fügt man aber etwas concentrirte Salzsäure hinzu, so scheidet sich aus der kalten Lösung im Laufe einiger Stunden das gesuchte Phenylidinaphtholmethan in schönen, ganz farblosen Krystallen aus; dieselben haben das Aussehen des Candiszuckers. Aehnliche Resultate erhielten wir mit  $m$ -Nitrobenzaldehyd, die Arbeit Zenoni's bestätigend.



14.4 g  $\beta$ -Naphthol und 5.3 g Benzaldehyd werden in 80 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit 2 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Nach 12 Stunden hat sich das Einwirkungsproduct in schönen farblosen Krystallen abgeschieden; diese werden abfiltrirt und aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt.

0.1370 g Subst.: 0.4328 g  $\text{CO}_2$ , 0.0634 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 86.17, H 5.32.

Gef. » 86.16, » 5.14.

Die Substanz ist, wie durch ihre Löslichkeit in verdünnten kaustischen Alkalien angedeutet wird, ein Phenol; von starker Natronlauge wird dagegen das Natriumsalz gefällt. Sie schmilzt bei  $198^\circ$  (corr.) und löst sich nur schwer in den üblichen Solventien; Aceton, welches die Substanz ziemlich leicht aufnimmt, bildet eine Ausnahme.

Das Acetat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$ , entsteht durch dreistündiges Kochen der Substanz mit ihrem gleichen Gewichte wasser-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 215.

freien Natriumacetats und dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln, welche bei  $199^{\circ}$  (corr.) schmelzen.

0.0892 g Sbst.: 0.2636 g  $\text{CO}_2$ , 0.04635 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . Ber. C 80.97, H 5.21.

Gef. » 80.59, » 5.77.

Nur sehr wenig löslich in organischen Solventien.

Das Anhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}<\text{C}_{10}\text{H}_6>\text{O}$ , entsteht sehr leicht durch zehnstündiges Erhitzen des Phenyldinaphtolmethans im zugeschmolzenen Rohre mit etwas mehr als seinem Gewichte Eisessig auf  $200^{\circ}$ . Nach dem Erkalten hat sich der Körper als sandiges, krystallinisches Pulver abgeschieden. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man kleine, ganz farblose, wohlausgebildete Prismen vom corrigirten Schmelzpunkt  $191^{\circ}$ . Claisen hat den Schmelzpunkt bei  $189-190^{\circ}$ , Trzcinski bei  $190-191^{\circ}$  beobachtet. Die Identität wurde ferner durch eine Analyse bestätigt.

0.2448 g Sbst.: 0.8120 g  $\text{CO}_2$ , 0.1140 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 90.50, H 5.03.

Gef. » 90.50, » 5.17.

Wir hoffen, bald über die Oxydation dieser Substanzen berichten zu können.

East London Technical College.

#### 84. Emil Fromm und Georg Mangler: Ueber das sogenannte Aethenyltrisulfid (Tetraäthenylhexasulfid) und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels)

Bongartz<sup>1)</sup> hat beobachtet, dass die Thioessigsäure durch Chlorzink eine eigenthümliche Condensation erleidet. Hierbei entsteht das sogenannte Aethenyltrisulfid, über welches wir einige Beobachtungen gemacht haben. Bei der Bildung dieser Substanz entwickeln sich, wie gleichfalls schon Bongartz beobachtet hat, Ströme von Schwefelwasserstoff und bilden sich erhebliche Quantitäten von Essigsäure. Diese Daten haben den genannten Forscher veranlasst, anzunehmen, dass die Bildung von Aethenyltrisulfid in der folgenden Weise verlaufe. In erster Phase sollte sich die Thioessigsäure in Dithioessigsäure und Essigsäure verwandeln, und in zweiter Phase sollten dann je zwei Moleküle Dithioessigsäure Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2182 [1886].