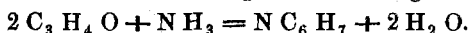
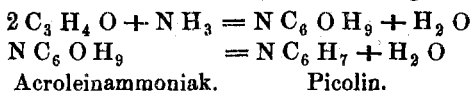


stillates, welchen Claus nicht untersucht hat, ist dagegen eine beträchtliche Menge Picolin enthalten. Man braucht denselben nur mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu behandeln und dann mit Kalilauge zu versetzen, um eine ölige Schicht von Picolin sich auf die Oberfläche erheben zu sehen. Dies Picolin hat ganz dieselben Eigenschaften wie das aus Thieröl und Steinkohlentheeröl gewonnene, es wird nicht von Chromsäure oder rauchender Salpetersäure angegriffen, löst sich in Wasser und besitzt denselben eigenthümlichen Geruch. Das Platindoppelsalz zeigte die Zusammensetzung  $\text{NC}_6\text{H}_7 \cdot \text{HCl} \cdot \text{Pt Cl}_2$  und verwandelte sich beim Kochen mit Wasser in die von Anderson beschriebenen Salze von Platinbasen. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, dafs das von Claus untersuchte gleich zusammengesetzte Oel ein isomeres Condensationsprodukt des Picolins ähnlich wie das Parapicolin ist. Die Entstehung des Picolins bei der Destillation thierischer Materien ist nun leicht verständlich. Die Fette liefern Acrolein und daraus bildet sich unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und hoher Temperatur das Picolin. Wahrscheinlich sind Ueberreste von pflanzlichen oder thierischen Materien in den Steinkohlen und ähnlichen Fossilien in derselben Weise Veranlassung zur Bildung dieser Base. Die Entstehung des Picolins aus Acrolein und Ammoniak läfst sich durch folgende Gleichung darstellen:



Das Acroleinammoniak ist ein intermediäres Produkt, da dasselbe nach den Analysen von Hübner und Geuther und von Claus durch Austritt von einem Wasser aus 2 Acrolein und 1 Ammoniak entsteht. Danach sind die beiden aufeinander folgenden Reactionen:



Da die ölige Base von Claus ein Isomeres des Picolins ist, drückt die letzte Gleichung zu gleicher Zeit auch die Bildung dieses Körpers aus.

Ich bin mit der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes beschäftigt.

## 126. L. Darmstädter und H. Wichelhaus: Ueber Abkömmlinge des Naphtalins.

Am Schlusse unserer letzten Mittheilung über Abkömmlinge des Naphtalins\*) besprachen wir das Bioxyl dieses Kohlenwasserstoffs. Bicyannaphtalin, Bicarbonsäure und der zweiwerthige Alkohol

\*) Diese Berichte II. 113.

$C_{10}H_6 \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$  sind noch unbekannt und schienen uns um so mehr Interesse zu bieten, als sie die wichtigsten Repräsentanten der Klasse von Derivaten sind, welche zwei Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffs in gleicher Weise verändert enthalten.

Wir haben daher zunächst nach einer breiteren Basis für die Darstellung dieser Verbindungen gesucht und die Bromsulfosäuren gewählt, weil dieselben einerseits leicht und nach verschiedenen Methoden darstellbar sind, andererseits das beste Mittel zur Gewinnung der oben angedeuteten Verbindungen zu bieten schienen.

Es wurde daher sowohl die schon früher von Laurent\*) und nach ihm von Otto und Möries\*\*) beschriebene Säure, als auch die gebromten Säuren aus  $\alpha$  und  $\beta$  Naphtalinsulfosäure dargestellt und gefunden, dafs dieselben bestimmt von einander verschieden sind.

Obwohl die Verschiedenheiten nicht so ausgeprägt sind, dass es in einem gegebenen Falle leicht sein würde zu entscheiden, mit welcher der gebromten Sulfosäuren man es zu thun hat, so sind sie doch unverkennbar und werden namentlich dadurch bestätigt, dafs die drei auf verschiedenem Wege dargestellten Bromsulfosäuren ebensoviel isomere Bicyannaphtaline lieferten.

Was zunächst die aus Monobromnaphtalin erhaltene Säure betrifft, so ist uns die von Otto empfohlene Reinigung derselben mittelst des Bleisalzes unzweckmäfsig erschienen, da dieses Salz sehr schwer löslich ist. Man neutralisirt besser, wie es schon Laurent vorgeschlagen, mit kohlensaurem Kalium und reinigt das Kaliumsalz durch Umkrystallisiren. Die freie Säure wird in schönen Nadeln krystallisirt erhalten und schmilzt bei  $139^{\circ}$ .

Die aus  $\alpha$  und  $\beta$  Naphtalinsulfosäure dargestellten Produkte sind sowohl unter einander als von der ersteren Säure verschieden; die gebromte  $\alpha$  Naphtalinsulfosäure ist ein Syrup, der nur sehr allmählich unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt und dann den Schmelzpunkt  $104^{\circ}$  zeigt. Die gebromte  $\beta$  Säure endlich schmilzt bei  $62^{\circ}$  und ist viel leichter in Aether löslich als die beiden ersten Säuren.

Bei der Darstellung der gebromten  $\alpha$  Naphtalinsulfosäure erhält man stets Bromverbindungen des Naphtalins, indem die Sulfogruppe eliminirt wird.

In der  $\beta$  Säure zeigt diese Gruppe mehr Beständigkeit. Man erhält keine Bibromnaphtaline, sondern nur gebromte Säuren.

Die aus  $\alpha$  Naphtalinsulfosäure entstehenden Bibromide sind, wie wir an einem anderen Orte ausführen werden, nicht identisch mit den beiden schon bekannten.

\*) Compt. rend. 1849. 390, Ann. Chem. u. Pharm. 72. 298.

\*\*) Ann. Chem. u. Pharm. 147. 184.

Zur Darstellung der Bicyannaphtaline wurden die Kaliumsalze der verschiedenen Säuren der Destillation mit Cyankalium unterworfen. Der Verlauf des Processes entspricht den Erwartungen; die Ausbeute jedoch keineswegs. Wir haben dieselbe durch Zusatz von Sand oder Magneteisensand etwas erhöht, bisher aber durchaus nicht zu einer befriedigenden machen können. Den drei so erhaltenen isomeren Cyanüren reiht sich, wie weitere Versuche gezeigt haben, ein viertes an, welches aus der Bisulfosäure erhalten werden kann.

Diese Verbindungen sind sämmtlich schön krystallisirende und in Lösungen eigenthümlich fluorescirende Körper. Die letztere Eigenschaft, sowie die gelbgrüne Farbe, welche die Krystalle nach mehrfacher Reinigung noch beibehalten, scheint jedoch nur von einer anhaftenden Verunreinigung herzuführen.

Selbst wenn die Analyse bereits vollkommen befriedigende Zahlen liefert, kann man das Produkt durch weiteres Umkrystallisiren noch mehr entfärben.

Die Fluorescenzerscheinungen hoben wir bereits früher bei dem Bioxyle hervor; sie treten auch bei der weiter unten zu beschreibenden Bicarbonsäure auf.

Zur Charakterisirung der Cyanverbindungen möge Folgendes dienen.

Bicyannaphtalin  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CN \\ CN \end{smallmatrix}$  aus Monobromnaphtalinsulfosäure: dünne lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, schwerlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, Schmelzpunkt  $204^{\circ}$ . Die Analyse bestätigte die obige Formel.

Bicyannaphtalin aus gebromter  $\alpha$ Naphtalinsulfosäure: kleine gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt  $236^{\circ}$ .

Bicyannaphtalin aus gebromter  $\beta$ Naphtalinsulfosäure: kleine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt  $170^{\circ}$ .

Bicyannaphtalin aus Bisulfosäure, gelbliche Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol, Schmelzpunkt  $262^{\circ}$ .

Wir haben die erste dieser Cyanverbindungen gewählt, um daraus die Phtalsäure des Naphtalins  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$  die wir Bicarbonsäure nennen wollen, darzustellen. Man erhält dieselbe leicht durch Kochen des Cyanürs mit concentrirter Kalilauge und Fällen des gebildeten Kaliumsalzes mit Salzsäure. Sie ist in heißem Wasser außerordentlich schwer löslich; aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, stellt sie mikroskopische Nadeln dar, die bei  $240^{\circ}$  noch nicht schmelzen und kaum gefärbt erscheinen.

Die Analyse der freien Säure bestätigte obige Formel und Analysen des Bariumsalzes die erwartete Bibasicität. Das Salz krystallisirt mit 2 Moleculen Wasser, ist sehr leicht löslich und erzeugt mit andern Salzen mehrere charakteristische Fällungen; so ein hellgelbes,

in heißem Wasser kaum lösliches Eisensalz bei Zusatz von Eisenchlorid, ein in Aggregaten von grünen Nadeln sich ausscheidendes Kupfersalz, sowie ein schwerlösliches Blei- und Silbersalz. Die Fluorescenz der Säure tritt am deutlichsten hervor, wenn man eine alkoholische Lösung in Wasser gießt; sie ist der der Chininlösungen täuschend ähnlich.

Beim Erhitzen liefert die Säure geringe Mengen eines Sublimates von sehr abweichenden Eigenschaften. Unsere erste Vermuthung, daß dieses Sublimat das Anhydrid sei, hat sich nicht bestätigt, da es nicht gelingt, das Produkt wieder in die ursprüngliche Säure zu verwandeln. Die Reactionen desselben und der Schmelzpunkt nähern sich auffallend denen der Menaphtoxylsäure, so daß vielleicht nur eine Abspaltung von Kohlensäure vorliegt.

Unser Streben ist nun zunächst darauf gerichtet, die Ausbeute an Bicyannaphtalin bei der Destillation zu vergrößern, um dann die Verwandlungen desselben weiter zu studiren und, wenn möglich, bis zu dem zweierthigen Alkohol auszudehnen.

---

#### 127. S. Marasse: Ueber die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Stearolsäure.

Es ist bekannt, daß die Säuren aus der Acrylsäurereihe beim Schmelzen mit Kalihydrat in Essigsäure\*) und in eine andere fette Säure zerfallen. Wenn nach dieser Beobachtung kein Zweifel darüber sein kann, daß das Vorkommen doppelt gebundener Kohlenstoffatome im Säuremolecül die Spaltbarkeit des Molecüls bedingt, so hat die Beobachtung, daß die Spaltung immer durch die doppelte Bindung hindurch geht, nichts Ueberraschendes mehr. — Wir verdanken den Bemühungen von Frankland und Duppa\*\*) die Kenntniss von synthetisch dargestellten homologen Acrylsäuren, welche nach ihrer Entstehungsweise genau den Ort im Molecül zu bestimmen gestatten, an welchem sich die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome befinden. Die eben genannten Chemiker haben die Produkte der Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf ihre synthetisch dargestellten Säuren untersucht, und aus ihren Beobachtungen geht die Regel hervor, welche ich soeben aufgestellt habe, daß nämlich die Spaltung durch

---

\*) In einem Falle hat Frankland die Abspaltung von Kohlensäure wahrgenommen; es hat dies, wie sich aus dem Folgenden ergibt, seinen Grund in der Lage der durch doppelte Bindung vereinigten Kohlenstoffatome.

\*\*) Ann. Ch. Ph. CXXXVI. 1.