

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.

schmelzendes Kalihydrat stets zwischen den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen hindurch geht. *)

Die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Palmitinsäure. Overbeck **) hat gezeigt, daß es gelingt, aus dem Monobromsubstitutionsproduct der Oelsäure durch alkoholische Kalilösung Bromwasserstoff abzuspalten und so zu einer noch wasserstoffärmeren Säure, der Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ zu gelangen, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften auf das Bestimmteste von der Oelsäure unterscheidet. Zur Erklärung der Constitution der Stearolsäure liegt wohl die Annahme am nächsten, daß das Molecül der Stearolsäure zwei Kohlenstoffatome enthalte, welche durch je drei Affinitäten mit einander verbunden sind, oder wenn man will, daß in der Stearolsäure zwei zweiatomige Kohlenstoffe vorkommen, kurz, daß die Stearolsäure als ein substituirtes Acetylen zu betrachten sei. In der That hat Erlenmeyer ***) diese Constitution der Stearolsäure für die wahrscheinliche erklärt.

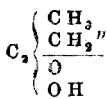
Wäre diese Annahme begründet, so müßte das Product der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Stearolsäure gleich dem der Einwirkung von Kali auf Oelsäure sein: es müßte ebenfalls Palmitinsäure entstehen. Meine Untersuchungen über dieses Thema haben mich jedoch zu völlig von dieser Voraussetzung abweichenden Resultaten geführt.

Wird Stearolsäure mit einem Ueberschuß von Kalihydrat ge-

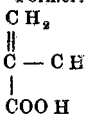
*) Ich führe als Beispiele einige von F. und D. dargestellte Säuren und ihre Spaltungsproducte an.

Methacrylsäure.

F's Formel:

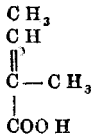
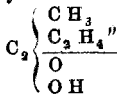


aufgelöste Formel:



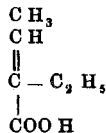
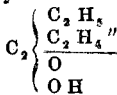
Spaltung durch K H O
Propionsäure Kohlensäure

Methylcrotons.



Propionsäure Essigsäure

Aethylcrotons.



Buttersäure Essigsäure

**) Ann. Ch. Ph. CXL. 89.

***) Ann. Ch. Ph. CXXXVII. 345, Anm.

schmolzen und die Temperatur so hoch gesteigert, wie dies ohne Zerstörung der Substanz möglich ist, und läßt man die Einwirkung der Hitze möglichst lange andauern, so resultirt nach dem Abscheiden mit Salzsäure eine feste Säure, welche sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren läßt, nach dem Trocknen bei 100 den Schmelzpunkt $53^{\circ},5$ bis 54° zeigt und bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, welche mit den für Myristinsäure $C_{14} H_{28} O_2$ berechneten übereinstimmen (den Schmelzpunkt der Myristinsäure fand Plaifair*) bei $53^{\circ},8$).

Es ist durch dieses Ergebnifs bewiesen, dafs die Stearolsäure kein substituirtes Acetylen ist, sondern dafs vielmehr im Molecül der Stearolsäure sich zweimal die Gruppe $C = C$ befindet.

Es lag nach dieser Anschauung nahe, zu versuchen, ob es nicht gelingt, die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf das eine Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome zu beschränken und so zu einem Homologen der Acrylsäure zu gelangen, dem die Formel $C_{16} H_{30} O_2$ zukommen würde. In der That erhält man, wenn man die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen läßt und bei der ersten Gasentwicklung die Flamme unter dem Apparat entfernt, eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure von ölicher Consistenz und brauner Farbe. Es gelingt leicht, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf die Säure zu reinigen. Sie stellt im reinen Zustande ein farbloses Oel dar, welches sich an der Luft leicht oxydirt. Die Säure schmilzt bei 21° und erstarrt bei 17° . Alle diese Eigenschaften sind wesentlich von denjenigen unterschieden, welche der Stearolsäure (Schmelzpunkt 48°) und der Myristinsäure zukommen.

Die neue Säure giebt bei der Elementaranalyse dieselben Zahlen, wie sie sich für Hypogäsäure $C_{16} H_{30} O_2$ berechnen. Ob die von mir untersuchte Substanz wirklich Hypogäsäure oder eine mit dieser isomere Substanz ist, vermag ich gegenwärtig noch nicht zu entscheiden (ganz reine Hypogäsäure soll erst bei 28° schmelzen).

Es ist das Ergebnifs, dafs es gelingt, die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Säuren, welche zwei Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome enthalten, auf das eine Paar dieser Atome zu beschränken, insofern nicht ohne Interesse, als man auf diesem Wege dazu kommen wird, einen systematischen Abbau gröfserer Atomcomplexe aus der Acrylsäurereihe vorzunehmen und uns auf diese Weise über die Constitution der höheren Homologen der Acrylsäure, über welche wir bisher völlig im Unklaren sind, aufzuklären.

Man kann nämlich aus der Hypogäsäure $C_{16} H_{30} O_2$, wie Schroeder**) gezeigt hat, eine Säure $C_{16} H_{28} O_2$ darstellen und diese, wie-

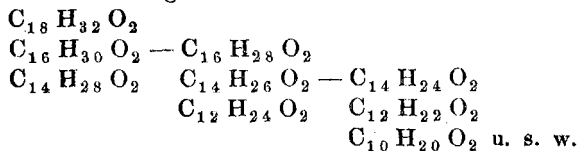
*) Ann. Ch. Ph. XXXVII. 152.

**) Ann. Ch. Ph. CXLIII. 28.

derum mit Kali vorsichtig geschmolzen, würde eine neue Oelsäure $C_{14}H_{26}O_2$ ergeben u. s. w.

Nicht nur die Constitution der Oelsäuren, sondern auch die der Säuren aus der Essigsäurereihe wird man auf diese Weise aufklären können, da man es in der Hand hat, durch längere und stärkere Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats die fetten Säuren darzustellen.

Die Arbeit, deren Anfänge ich soeben mitgetheilt habe, wird nach folgendem Schema Schema durchgeführt werden.



Gelingt es auf diese Weise bis zu Säuren zu gelangen, deren Constitution uns genau bekannt ist, so wird damit die Constitution der höheren Homologen vollständig aufgeklärt sein.

Berlin, Organisches Laboratorium der Kgl. Gewerbe-Academie.

128. A. Kekulé: Ueber die Constitution des Benzols.

(Mittheilung VI. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Die Constitution des Benzols ist in der letzten Zeit mehrfach Gegenstand der Besprechung gewesen. Dewar, Claus, Städeler, Carius, Kolbe, Ladenburg, Wichelhaus u. A. haben ihre Ansichten über diesen Gegenstand mitgetheilt. Ich hatte meinerseits nicht die Absicht, mich an der Diskussion zu betheiligen, und wenn ich es jetzt doch thue, so geschieht dies, weil ich von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht werde, dafs meinem Schweigen andere Gründe untergelegt werden könnten, als diejenigen, die es hatte.

Die Ansichten, die ich 1865 über die aromatischen Substanzen veröffentlichte, enthielten, wenn sie auch damals nicht so detaillirt und bestimmt gefafst waren, wesentlich folgende Sätze:

1°. In allen sogenannten aromatischen Substanzen kann eine gemeinschaftliche Gruppe, ein Kern, angenommen werden, der aus 6 Kohlenstoffatomen besteht.

2°. Diese 6 Kohlenstoffatome sind so gebunden, dafs noch 6 Verwandtschaftseinheiten ungesättigt bleiben.

3°. Durch Bindung dieser 6 noch verwendbaren Verwandtschaften mit anderen Elementen, die wieder weitere Elemente in die Verbindung einführen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.

4°. Die Verschiedenheit gewisser Klassen isomerer Benzolderivate erklärt sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren Affinitäten des Kohlenstoffkerns bindenden Atome.