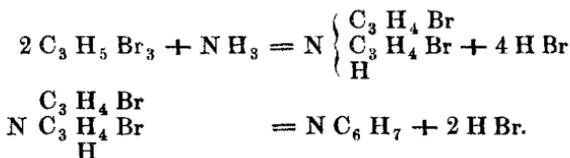


Nachtrag: Ueber das Vorkommen des Tridymits in der Natur.

Der Tridymit scheint häufiger in der Natur verbreitet zu sein, als nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden kann. Er findet sich nicht blofs in vulkanischen Gebirgsarten, sondern auch in Mineralien, die auf nassem Wege gebildet sind. Der Opal verschiedener Gegenden ist mit mikroskopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt; so der Opal von Kosemütz in Schlesien, der in Gängen in verwittertem Serpentin vorkommt, der Opal (Kacholong), der in geraden Lagen mit Chalcedon wechselt, aus Island, Hüttenberg in Kärnthens, Kaschan in Ungarn und ferner der Opal von Zimapan in Mexico. An den erstern Fundorten erscheint er in rundlichen tafelartigen Krystallen, an dem letztern in kleinen sechsseitigen Prismen mit geraden Endflächen, die sehr hübsch ausgebildet sind, aber hohl oder mit Opalmasse ausgefüllt zu sein scheinen. Der Opal verliert durch diese Einmischung mehr oder weniger von seiner Durchsichtigkeit, der von Mexico ist ganz schneeweifs und nur an den Kanten durchscheinend, enthält aber ganz durchsichtige wasserhelle Stellen, die frei von eingemengten Krystallen sind und merkwürdiger Weise an den schneeweifsen scharf abschneiden. Bei der Auflösung des Opals in Kalihydrat bleiben die eingemengten Krystalle zurück. Einen solchen Rückstand von Kieselsäure bei der Behandlung des Opals mit Kalilauge haben schon Fuchs, Rammelsberg*) und Andere gefunden und man hat daraus geschlossen, dafs dem Opale Quarz beigemischt sei; die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, dafs dieser Rückstand Tridymit sei.

142. Adolf Baeyer: Ueber die Basen der Picolinreihe.

In der ersten Notiz über die Synthese des Picolins habe ich mitgeteilt, dafs sich diese Base aus dem Acroleinammoniak bildet. Man erhält sie ebenfalls, wenn man Tribromallyl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit stark erhitzt. Die Reaktion erfolgt in zwei Absätzen, zuerst bildet sich das von Simpson entdeckte Dibromallylamin und dann Picolin:

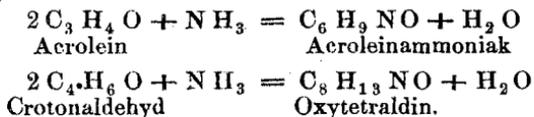


*) Vergl. Poggendorff's Ann. 1861, Bd. 112, S. 183 und 190.

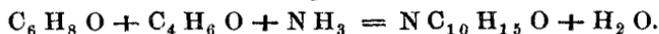
Die Entstehung des Picolins auf diesem Wege ist leichter zu verfolgen, als die Bildung aus Acroleinammoniak. Da nämlich das Picolin eine tertiäre Base ist, so muß das eine Bromatom den noch am Stickstoff befindlichen Sauerstoff fortnehmen und eine doppelte Bindung des Stickstoffs mit der einen Kohlenwasserstoffgruppe veranlassen, während zu gleicher Zeit das zweite Bromatom die beiden Kohlenwasserstoffe unter einander vereinigt, was durch folgende Formel ausgedrückt wird: $\text{N} \begin{array}{l} - \text{C}_3 \text{H}_4 \\ = \text{C}_3 \text{H}_3 \end{array} >$. Dieser Vorgang findet gewiß auch

bei andern, dem Tibromallyl entsprechenden Bromiden statt, und ich werde versuchen, auf diesem Wege auch andere Alkaloide darzustellen.

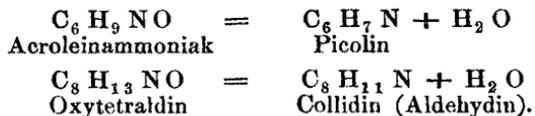
Die vor einiger Zeit von Ador und mir aus dem Aldehydammoniak erhaltene Basis, die ich Aldehydin genannt habe, ist ohne Zweifel ein Homologes des Picolins. Alle Chemiker, welche diesen Körper früher allerdings nur in geringer Menge beobachtet haben, bemerkten die Aehnlichkeit im Geruche mit den Basen des Dippel'schen Oeles. Das Auffallendste bei der Bildung des Aldehydins war bisher, daß die einfachste, aus dem Aldehyd entstehende sauerstofffreie Base 8 Atome Kohlenstoff enthält; dieser Umstand wird aber durch Kekulé's schöne Entdeckung, daß der Acraldehyd mit dem Crotonaldehyd identisch ist, nicht nur aufgeklärt, sondern er wirft auch auf die Natur des Aldehydins ein helles Licht. Bei der Bildung des Aldehydins treten offenbar zuerst zwei Aldehyde zusammen und geben Crotonaldehyd und dieser giebt mit Ammoniak eine basische Verbindung, die schon von mehreren Chemikern, zuletzt von Schiff untersucht und Oxytetraldin genannt worden ist. Der Crotonaldehyd verhält sich danach grade wie sein Homologes, das Acrolein:



Es sind diese sauerstoffhaltigen Basen, wie schon von andern Beobachtern bemerkt worden ist, ganz verschieden von dem Aldehydammoniak und bilden eine besondere Klasse, die man nach Schiff Oxaldine nennen kann. Die höheren Glieder der Oxaldine entstehen gewiß durch eine weitere Condensation, so daß wahrscheinlich das Oxyptaldin von Schiff auf folgende Weise entsteht:



Erhitzt man nun diese Oxaldine, so verlieren sie Wasser und geben eine Base der Picolinreihe:



Das Aldehydin ist nach dieser Entstehung als ein Homologes des Picolins zu betrachten, und seine Eigenschaften machen dies auch im höchsten Grade wahrscheinlich. Es riecht ähnlich, aber angenehmer wie das Picolin, ist ein Oel, das sich in Wasser nicht löst und mit Säuren schwierig krystallisirende Salze bildet. Es siedet bei 178 bis 180°, wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert, bräunt sich beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nur langsam, fällt salpetersaures Blei, aber nicht essigsaures. Das salzsaure Salz krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln, das Platindoppelsalz in grossen Krystallen. Diese Eigenschaften stimmen genau mit denen des Collidins überein, das bei 179° siedet, nur im Verhalten gegen Quecksilberchlorid habe ich eine Verschiedenheit bemerkt. Salzsaures Collidin soll mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag geben, salzsaures Aldehydin giebt aber damit nur eine wieder verschwindende Trübung. Da mir kein Collidin zum Vergleich zu Gebote steht, so lasse ich es dahingestellt, ob beide Basen identisch sind, jedenfalls ist das Aldehydin aber ein Homologes des Picolins und vom Collidin vielleicht in ähnlicher Weise unterschieden, wie das Aethyl von dem Dimethylbenzol. Ich will es daher Aldehyd-Collidin nennen und mache darauf aufmerksam, daß die Chinoline aus Steinkohlentheer und aus Cinchonin auch nicht identisch sind. In Bezug auf die chemische Constitution zeigt das Picolin grosse Aehnlichkeit mit dem Chinolin. Nach Versuchen, die ich mit Picolin angestellt habe, das ich der Güte des Hrn. Prof. Hofmann und des Hrn. Dr. Caro verdanke, giebt Picolin unter ähnlichen Umständen einen fuchsinähnlichen Farbstoff wie das Chinolin, leider ist aber das Picolinroth im Lichte unbeständig wie das Chinolinblau. Die folgende Untersuchung von Hrn. Lubavin stellt diese Aehnlichkeit noch mehr ins Licht.

143. N. Lubavin: Ueber das Cinchonin-Chinolin.

Chinolinsulfosäure bildet sich, wenn man Chinolin mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure mehrere Tage im Wasserbade erhitzt. Die aus dem in Warzen sich abscheidenden Barytsalz erhaltene Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem in schönen grossen Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten. Die Säure hat die Zusammensetzung $\text{N C}_9 \text{H}_6 \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ und ist in Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Das in Wasser schwer lösliche Barytsalz scheidet sich beim Eindampfen in warzigen Krusten aus und zeigt die Zusammensetzung $(\text{N C}_9 \text{H}_6 \text{SO}_2 \cdot \text{O})_2 \text{Ba}$. Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Die Sulfochinolinsäure ist eine sehr beständige Substanz. Beim Schmel-