

515. Th. Dietl und V. Merz: Ueber Derivate des Naphtochinons.

(Eingegangen am 27. November.)

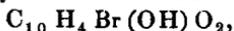
Von den in mancher Hinsicht beachtenswerthen Derivaten des Naphtochinons sind bis jetzt verhältnissmässig nur wenige bekannt, somit schienen weitere Untersuchungen von Interesse zu sein.

Wir haben mit dem Studium von Abkömmlingen zunächst des Oxynaphtochinons, der sog. Naphtalinsäure, begonnen.

Diese Substanz wird, wo es auf grössere Mengen ankommt, vortheilhaft durch Kochen von Diimidonaphtol oder dessen Chlorhydrat mit Sodalösung erzeugt und schliesslich durch Salzsäure abgeschieden.

Wie das Diimidonaphtol dürften sich auch andere Diimidokörper z. B. das Diimidoamidoresorcin verhalten und hoffen wir hierüber demnächst mittheilen zu können.

Durch Brom in siedender Eisessiglösung geht die Naphtalinsäure glatt über in die gut krystallisirende Monobromnaphtalinsäure



deren Salze ebenfalls leicht krystallisiren und durchweg schön gefärbt sind.

Ist bei überschüssigem Brom auch Jod zugegen, so entstehen unter den vorhin angeführten Umständen höher gebromte Naphtalinsäuren.

Mehr Schwierigkeiten bietet die Darstellung von nitrirten Oxynaphtochinonen. Durch vorsichtiges Operiren haben wir indessen eine Nitronaphtalinsäure erhalten, die für sich und ebenso in ihren Salzen durch Krystallisationsfähigkeit und schöne Farbe ausgezeichnet ist.

Wir gedenken die angedeuteten Untersuchungen weiter zu führen und werden namentlich trachten, die erlangten Halogen- und Nitroderivate in Oxysubstitutionsprodukte zu verwandeln. Ueber das Resultat dieser Untersuchungen soll später im Zusammenhang berichtet werden.

Zürich, November 1877.

516. F. Krafft: Ueber die Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. November.)

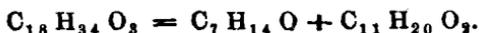
Der Einfluss der bald spaltenden, bald condensirenden hohen Temperatur in Verbindung mit dem der Luft, welche namentlich stark erhitzte Fettkörper energisch oxydirt, macht sich oft bei der trockenen Destillation dieser letzteren unter gewöhnlichen Bedingungen in störender Weise geltend, sobald es sich hierbei darum handelt, die einzelnen Produkte rein zu gewinnen oder eingehender zu studiren — und so

lassen die auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen sowohl in Bezug auf Vollständigkeit, wie auf Uebereinstimmung noch manches zu wünschen übrig. Es schien mir, als müssten sich auf diesem Felde weit einfachere Resultate erhalten lassen, wenn man die genannten complicirenden Einflüsse möglichst beseitigte, was sich z. B. mit Hilfe einer Wasserluftpumpe unschwer bewerkstelligen lässt. Dergestalt mit einigen Fetten, besonders mit Ricinusöl gemachte Versuche bestätigen meine Erwartung.

Destillirt man Ricinusöl für sich unter sehr schwachem Druck, so erhält man ein farbloses, öliges Destillat, dessen Menge meist zwischen einem Drittheil und der Hälfte vom Volumen des angewandten Oeles schwankte, daneben wenig einer wässrigen Flüssigkeit, während der Rückstand in der Retorte zu einer schwammigen, verseifbaren Masse erstarrt.

Das übergegangene Oel besteht etwa zur Hälfte aus Oenanthol, welches daraus nach dem Trocknen durch zwei- oder dreimalige Rectification im luftverdünnten Raume ganz rein erhalten wird: für diesen Körper weitaus die beste Gewinnungsmethode. — Das Thermometer steigt nach Beseitigung des Oenanthols bei weiter fortgesetzter Destillation fast plötzlich um mehr als 100° und bleibt dann wieder lange stationär. Der jetzt übergehende, in der abgekühlten Vorlage alsbald krystallinisch erstarrende Körper scheint ein neues Glied der Oelsäurereihe zu sein. Zwei Verbrennungen der freien Säure sowie Metallbestimmungen des schön krystallisirten Barytsalzes und des Silbersalzes führen zur Formel $C_{11}H_{20}O_2$. Sowohl das nach wiederholter Rectification scharf ausgepresste Rohprodukt, als die aus zwei successiven Krystallisationen des Barytsalzes abgeschiedene freie Säure schmolz bei 24.5° . Der Siedepunkt lag unter ca. 90 Mm. Druck bei $198-200^{\circ}$. Hr. F. Becker, welcher den Körper in Bezug auf seine chemische Individualität, die natürlich durch obige Daten noch nicht über jeden Zweifel erhoben ist, noch genauer prüfen und das specielle Studium desselben ausführen wird, soll seiner Zeit darüber berichten. Für heute sei nur kurz bemerkt, dass die Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Nonylsäure liefert, und ferner, dass sie sich mit Brom zu einem bei ca. 38° schmelzenden, krystallinischen Additionsprodukt vereinigt, welchem durch alkoholisches Kali leicht Bromwasserstoff entzogen wird. — Vielleicht lässt sich Wasserstoff zu dieser neuen Säure addiren und so die gesättigte Säure $C_{11}H_{22}O_2$ darstellen, während andererseits Wasserstoffentziehung zu einer ebenfalls noch unbekanntem Homologen der Stearolsäure führen würde. — Der Rest des aus Ricinusöl erhaltenen Destillates, unter obigem Druck grösstentheils bei $250-265^{\circ}$ übergehend, soll auf seine näheren Bestandtheile geprüft werden, sobald auch die freie Ricinusölsäure auf ihr Verhalten mehrseitig untersucht sein wird. Das Studium der letzteren

wird insbesondere noch dadurch wünschenswerth, dass Oenanthol und die neue Säure sich als glatte Spaltungsprodukte der für dieselbe angenommenen Formel darbieten:



Schliesslich sei noch erwähnt, dass in dem mitgetheilten, wie in manchen anderen Fällen für die Ausführung im Grossen die Ersparnisse an Feuerungsmaterial und Arbeitszeit keineswegs gleichgültig sein kann. Ausserdem gelingt die Trennung verschieden siedender Flüssigkeiten häufig mit weit grösserer Schärfe im luftverdünnten Raume, als unter gewöhnlichem Druck.

Basel, Universitäts-Laboratorium, November 1877.

517. W. v. Miller: Zur Geschichte der Methylcrotonsäure.

(Eingegangen am 27. November.)

Die Notiz von Rücker im letzten Hefte dieser Berichte veranlasst mich zu nachstehender Mittheilung.

Neubauer hat (Annal. d. Chem. u. Pharm. 106, 62.) bei Oxydation der Valeriansäure mit übermangansaurem Kali eine krystallisirte Säure erhalten, welche er nach einigen Eigenschaften und nach dem Silbergehalt des Silbersalzes für Angelicasäure hielt. Da nun Valeriansäure aus Amylalkohol ausser Dimethylpropionsäure gewöhnlich auch Aethylmethylelessigsäure enthält und die Säure von der Zusammensetzung der Angelicasäure nur aus einer der beiden Valeriansäuren entstanden sein konnte, so war es von Interesse, die Säure Neubauers einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Bei Wiederholung des Versuchs von Neubauer bekam ich neben anderen Oxydationsprodukten der Valeriansäure eine schön krystallisirte Säure, deren Analyse gut auf die Zusammensetzung einer Angelicasäure stimmte und die nach den bisherigen Versuchen Methylcrotonsäure zu sein scheint. Sie schmilzt aber nicht bei 62.5° , sondern bei 69.5° , also merkwürdigerweise bei derselben Temperatur, bei welcher die Chlormethylcrotonsäure von Rücker schmilzt. Sie konnte von verschiedenen Darstellungen nie von einem anderen Schmelzpunkt erhalten werden.

Es scheint demnach die von Frankland und Duppa und späteren Untersuchern dargestellte Methylcrotonsäure nicht ganz reines Produkt gewesen zu sein.

Ich bin eben damit beschäftigt, Methylcrotonsäure nach der Methode von Frankland und Duppa darzustellen, um sie mit der aus Valerian-