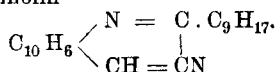


Die Citronellal- β -Naphtocinchoninsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure das Citronellal- β -naphtochinolin



eine in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 53° krystallisirende Base.

Das Platinsalz des Base bildet gelbe Blättchen.

0,2457 g gaben 0,0475 Pt.

Gefunden: Berechnet für: $(\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{Pt Cl}_4)$
Pt 19,33 Proz. 19,19 Proz.

Die Eigenschaften der beiden aus Citronenöl mittelst Brenztraubensäure und β -Naphtylamin erhaltenen Säuren stimmten mit denjenigen der aus reinem Citral dargestellten Citryl- β -Naphtocinchoninsäure einerseits, der aus reinem Citronellal, sowie auch aus Citronellaöl (von Schimmel & Co. bezogen) vom Siedepunkt 180 — 240° gewonnenen Citronellal- β -Naphtocinchoninsäure andererseits vollkommen überein. Es ist mithin hierdurch auch das Citronellal neben Citral im Citronenöl mit Sicherheit nachgewiesen.

Die hier zum Nachweis des Citrals und Citronellals angewandte Reaktion ist zur Feststellung des ersteren Aldehyds in einer ganzen Reihe ätherischer Oele bereits von Schimmel & Co.¹⁾ mit Erfolg verwandt worden und dürfte überhaupt zur Erkennung der im Pflanzenkörper so weit verbreiteten Gruppe der Aldehyde in ätherischen Oelen ein sehr brauchbares Hilfsmittel sein. Betreffs der speziellen Ausführung der Reaktion und der Eigenschaften der aus einer großen Zahl von Aldehyden von mir dargestellten α -Alkyl- β -Naphtocinchoninsäuren sei auf die bereits citierten Mittheilungen in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ verwiesen.

II. O. Doebner: Nachweis des Chinolins im Braunkohlentheer.

(Eingegangen den 29. XI. 1894.)

Im Braunkohlentheer, der sich durch seinen überwiegenden Gehalt an Paraffinen vom Steinkohlentheer unterscheidet,²⁾ ist bereits auch eine ganze Reihe von aromatischen Verbindungen, identisch

¹⁾ Schimmel & Co., Bericht vom Oktober 1894.

²⁾ Vergl. Krafft, Ber. chem. Ges. XXI, 2256.

mit den im Steinkohlentheer aufgefundenen, nachgewiesen worden. So wurden darin beobachtet: die Kohlenwasserstoffe¹⁾ Benzol, Toluol, Xylole, Mesitylen, Naphtalin, Picen,²⁾ Chrysen; ferner Phenol, Kreosole, Kreosol³⁾ und von basischen Bestandteilen: Pyridin, α - und β -Pikolin, Lutidin, Collidin.⁴⁾

Letztere Pyridinbasen sind im Laboratorium der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau bei Weissenfels aus dem Braunkohlentheer in gröfserem Mafsstabe dargestellt⁴⁾ worden.

Neben diesen unter 200° siedenden Pyridin-Basen enthält der Braunkohlentheer noch höher, bis 300° siedende basische Oele, welche bisher noch nicht untersucht sind. Herr Direktor Dr. Krey, technischer Leiter der Paraffinfabriken der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau bei Weissenfels, hatte die Güte, mir diese Oele in liberalster Weise zur Verfügung zu stellen. Die mit letzteren angestellten Versuche haben ergeben, dafs in diesen hochsiedenden Oelen vorzugsweise Chinolinbasen — voraussichtlich neben Pyridinbasen — vorliegen. Chinolinbasen sind bisher im Braunkohlentheer noch nicht nachgewiesen worden. Die Zahl der hier in Mischung vorhandenen Basen ist offenbar eine sehr grofse, so dafs, obwohl die mir zur Untersuchung übergebenen Oele von 230 bis etwa 270° in Fraktionen von 5 zu 5° bereits getrennt waren doch der Isolierung der einzelnen Basen sich grofse Schwierigkeiten, in den Weg stellten. Das zu diesem Zweck von mir eingeschlagene Verfahren bestand darin, dafs die einzelnen Fraktionen, welche eine gelbbraune Färbung zeigten, nochmals mit Wasserdampf destilliert wurden. Die Basen wurden dem Destillat durch Aether entzogen, dann in die Pikrate verwandelt und letztere durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser resp. Alkohol zu trennen versucht. Die aus den Pikraten durch Alkali wieder in Freiheit gesetzten und durch Destillation nochmals gereinigten Basen zeigten in der Bildung von Bichromaten, Platinsalzen und der Fähigkeit, Jodalkyle zu addieren, im allgemeinen den Charakter der Chinolinbasen, indafs erwiesen sie

¹⁾ Heusler, *ibid.* XXV, 1665.

²⁾ Burg, *ibid.* XIII, 1834.

³⁾ Vergl. Riehm, *ibid.* XXIV, 103c.

⁴⁾ Nach gütiger Mitteilung des Herrn Direktor Dr. Krey zu Webau.

sich durch die Unfähigkeit, wohldefinierte krystallisierte Derivate zu liefern, meist noch als Gemenge.

Hingegen wurde aus der Fraktion 240—245° Chinolin in ganz reinem Zustande isoliert. Das aus dieser Fraction durch Fällen der ätherischen Lösung mit einer Lösung von Pikrinsäure in Aether gewonnene rohe Pikrat erwies sich als ein Gemenge mehrerer Pikrate, welche durch Umkrystallisieren aus Weingeist getrennt wurden.

Der in Weingeist am schwersten lösliche Teil — gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 203° — erwies sich als identisch mit dem Pikrat des Chinolins.

0,1191 g gaben 17 ccm Stickstoff bis 754 mm Druck und 20° C.
= 0,0190492 g Stickstoff = 15,99 Proz.

Berechnet für: $C_9H_7N + C_6H_3N_3O_7$	Gefunden:
Prozente: N: 15,64	15,99.

Die aus dem Pikrat durch Alkali abgeschiedene Base zeigte den Siedepunkt 230° und gab ein aus Alkohol in großen, grüngelben Nadeln krystallisierendes Jodmethylat vom Schmelzpunkt des Chinolin-jodmethylats.

Auch das Jodäthylat erwies sich mit dem des Chinolins (Schmelzpunkt 153°) als identisch.

III. O. Doebner: Ueber das Polysulphydrat des Brucins.

(Eingegangen den 29. November 1894.)

Durch Einwirkung des Ammoniumpolysulfids auf eine alkoholische Strychninlösung hat A. W. Hofmann ¹⁾ bereits 1867 ein für die Theorie der Sulfide interessantes, orangerotes Strychnin-Polysulfid erhalten, welchem nach späteren Untersuchungen ²⁾ dieses Forschers die Zusammensetzung $(C_{21}H_{22}N_2O_3)_2H_2S_8$ zukommt. Veranlaßt durch diese letzteren Versuche, bei deren Ausführung ich damals mitwirkte, habe ich bereits vor Jahren nach dem gleichen Verfahren aus Brucin ein orangerotes Polysulfid dargestellt und gefunden, daß das letztere nicht ein Wasserstoff-Hexasulfid, sondern ein Wasserstoff-Octosulfid: H_2S_8 enthält. Diese Versuche wurden bisher nicht

¹⁾ A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. I, 81.

²⁾ ibid. X, 1087.