

Mittheilungen.

449. A. Weller: Vorkommen alkaloidartiger Basen in Paraffinöl.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine kürzlich in den Monatsheften für Chemie¹⁾ erschienene Mittheilung von Bandrowski »Ueber das Vorkommen alkaloidartiger Basen im galizischen Roherdöl« erinnert mich an ähnliche Beobachtungen, welche ich vor längerer Zeit machte. Da ich kaum Gelegenheit haben werde mich eingehender mit dem Gegenstande zu beschäftigen, dürfte eine kurze Notiz darüber trotz ihrer Lückenhaftigkeit zu entschuldigen sein.

Mir begegneten alkaloidähnliche Körper in dem, als Nebenproduct bei der sächsischen Paraffingewinnung fallenden, sogenannten gelben Paraffinöle von 0.850—0.860 specifischem Gewicht, welches bei der Chininfabrikation Verwendung findet. Diese Stoffe treten indessen nur in dem Falle darin auf, wenn die Reinigung des Braunkohlentheeröles mittelst Schwefelsäure²⁾ nicht sorgfältig vorgenommen war, und selbst dann nur in kleinen Mengen.

Zur Darstellung wurden etwa 500 kg Paraffinöl mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und die in die saure Lösung übergegangenen Basen abwechselnd und wiederholt mittelst Natronlauge und Aether abgeschieden und mit frischer Säure wieder aufgedommen. Hierdurch wurden anhängende Kohlenwasserstoffe u. s. w. entfernt und schliesslich nach dem Abdestilliren der braungelben, sehr stark grün fluorescirenden ätherischen Lösung, die Basen in Form eines dunkelbraunen, schon mit den Aetherdämpfen etwas flüchtigen Oeles erhalten. Farbe und Fluorescenz rühren von Verunreinigungen, ebenfalls basischer Natur, her, welche bei der Destillation mit Wasserdampf im Kolben zurückblieben, aber nicht näher untersucht wurden.

Die übergegangenen Basen bildeten ein farbloses auf Wasser schwimmendes Oel von 0.98—0.99 specifischem Gewicht und sehr intensivem, unangenehmem Geruch, welcher in der Wärme entschieden

¹⁾ Bd. VIII, 4. Heft, p. 224.

²⁾ Die bei der Braunkohlendestillation sich in beträchtlicher Menge bildenden basischen Substanzen gehen zum grössten Theile in die Reinigungssäure über und Letztere, eine dicke schwarze Masse bildend, dürfte eine wahre Fundgrube für zahlreiche, zum Theil wohl noch unbekannte Basen sein.

pyridinartig ist, in der Kälte eigenthümlich an Moder erinnert. Mit der Zeit färben sich die Basen dunkler, sie erstarren noch nicht bei -11°C. und lösen sich nur sehr wenig in Wasser, ziehen aber im entwässerten Zustande etwas Feuchtigkeit an, welche sich nur durch metallisches Natrium wieder vollständig entfernen lässt. Mit Alkohol, Aether, Chloroform mischen sie sich leicht. Sie sind stickstoffhaltig, aber frei von Sauerstoff und Schwefel. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt entwickeln sie stark alkalische Dämpfe, aber kein Ammoniak. Brom wirkt auf die in Chloroform gelösten Basen unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure stark ein, es hinterbleibt ein gelbes, schweres, nicht krystallisirendes Oel. Mit Jodmethyl reagiren sie beim Erwärmen ziemlich heftig und geben einen in der Kälte sehr zähen, nicht krystallisirenden Syrup, der einen sehr starken an die flüchtigen Methylbasen erinnernden Geruch besitzt. Die Basen verbinden sich ferner unter starker Erhitzung mit Säuren, mit flüchtigen Säuren erzeugen sie schon in der Kälte starke Nebel.

Es wurde versucht, das Gemenge durch systematische, fractionirte Destillation in mehrere Bestandtheile zu zerlegen, es gelang dies jedoch nicht. Fast die ganze Menge ging, auch nach oft wiederholter Operation, ziemlich gleichmässig zwischen $220-260^{\circ}\text{C.}$ über, ohne dass die Temperatur an einem Punkte längere Zeit constant blieb; indessen zeigten die ersten Fractionen einen etwas anderen Geruch als die letzten.

Die neutrale chlorwasserstoffsäure Lösung verhält sich folgendermaassen: Alkalien und kohlen saure Alkalien bewirken ölige Abscheidung der freien Base; viele Salze veranlassen die Ausscheidung des ebenfalls öligen, chlorwasserstoffsäuren Salzes, dagegen entsteht mit oxalsaurem Ammon ein weisser krystallinischer Niederschlag. Pikrinsäure giebt einen gelben, Phosphormolybdänsäure einen weissgelben, in Alkohol löslichen, Jodjodkalium einen schwarzen harzigen Niederschlag. Quecksilberchlorid liefert einen weissen Niederschlag, Goldchlorid ein gelbes Oel, Platinchlorid ebenfalls eine gelbe ölige Fällung, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich ist, sich daraus aber nur amorph abscheidet. Kaliumpermanganat wird durch die Base sofort entfärbt.

Das einzige schön krystallisirende Salz scheint das Oxalat zu sein, und der Umstand, dass es in ganz gleicher Form aus den höheren und niederen Fractionen erhalten wird, könnte allein für die Einheit der Körper sprechen. Man stellt das Oxalat durch Fällen der salzsauren neutralen Lösung der Basen dar, oder noch besser durch Sättigen der in Alkohol gelösten Basen mit Oxalsäure. Das Salz krystallisirt sofort in kleinen Nadelchen, welche sehr rasch zu grossen Blättern auswachsen und dann die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die unkrystallisirt und getrocknet schön perlmutterglänzenden, sich fettig

anföhlenden, blättrigen Krystalle sind in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Auch in Alkohol, namentlich in warmem, lösen sie sich leicht, ebenso in Chloroform, Benzol und Benzin, aber nur wenig in Aether.

Frankfurt a/M., Chem Fabrik von C. Zimmer, 24. Juni 1887.

450. S. Forsling: Ueber zwei β -Amidonaphtalinsulfosäuren.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich ein Verfahren angegeben, eine neue β -Amidonaphtalinsulfosäure aus β -Naphtylamin durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure darzustellen. Da ich aber jetzt diese Einwirkung näher studirt habe, bin ich zu dem Ergebnisse gekommen, dass die auf oben angegebene Weise dargestellte Säure nicht ganz rein war, sondern hauptsächlich durch zwei Isomere verunreinigt, von denen die eine sich mit der Brönner'schen β -Naphtylaminsulfosäure, die ich früher näher charakterisirt habe²⁾, identisch erwiesen hat, und die andere unten beschrieben und mit 2 bezeichnet worden ist. Noch eine vierte Säure, vielleicht die δ -Sulfosäure³⁾, die ich noch nicht untersucht habe, bildet sich bei dieser Einwirkung von Schwefelsäure in kleinen Quantitäten. Die beiden unten beschriebenen Säuren haben sich mit den Dahl'schen Sulfosäuren 1 und 3 (D. P. No. 29084 vom 2. März 1884) identisch erwiesen. Die von mir mit 1 bezeichnete Säure ist mit der Dahl'schen Säure 1 (α -Sulfosäure), und meine Säure 2 ist mit der Dahl'schen Säure 3 (γ -Sulfosäure) identisch.

Für die gütige Freigebigkeit, mit welcher die HH. Leonhardt & Co. in Oppenheim a. Main mir ein reichliches Material zur Verfügung gestellt, statte ich hiermit meinen herzlichsten Dank ab. Ich bin dadurch in die Lage gesetzt worden, mich von der Identität der Säuren der Fabrik und derjenigen, die ich nach meinem Verfahren erhalten habe, zu überzeugen.

Um diese Sulfosäuren darzustellen, habe ich in folgender Weise verfahren: 1 Theil β -Naphtylamin wurde mit 3—4 Theilen concentrirter

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1715.

²⁾ Diese Berichte XX, 76.

³⁾ Diese Berichte XX, 1426.