

Diese Zahlen erweisen zur Genüge, dass ich das Kaliumsalz der Propargylsäure unter der Hand hatte, welches Ergebniss mit dem ganzen Verhalten des Salzes in Einklang steht.

Selbstverständlich bin ich bemüht aus dem Kaliumsalz eine grössere Menge der Propargylsäure zu gewinnen, über deren Eigenschaften ich in Kurzem Weiteres referiren zu können hoffe.

In der Mutterlauge von der ersten Ausscheidung setzten sich beim weitem Abdampfen nochmals Krystalle ab, doch von etwas anderm Aussehen. Neben den für Kaliumpropargylat charakteristischen Formen waren auch glänzende Blättchen vorhanden und die Analyse ergab auch einen Mindergehalt an Kohlenstoff neben einem Mehrgehalt an Wasserstoff und Kalium; ihre Lösungen reagirten schwach alkalisch.

Diese Thatsachen scheinen zu erweisen, dass die Zersetzung des sauren Kalisalzes  $C_4KHO_4$  nur zum grössten Theile nach obiger Gleichung verläuft, dass auch eine Nebenreaktion sich einstellt, welche vielleicht die Acetylenausscheidung bedingt. Darüber sind weitere Versuche nöthig.

Krakau, analytisches Laboratorium der K. K. höhern Staatsgewerbeschule, Dezember 1880.

#### 555. J. Gustav Schmidt: Ueber die Einwirkung von Aldehyd auf Furfurol.

Versetzt man eine Lösung von 1 Th. Furfurol und 2 Th. Aldehyd oder Paraldehyd in 100 Th. Wasser mit 5 Th. 10 procentiger Natronlauge, so tritt beim Erwärmen auf 40—45° eine milchige Trübung ein. Beim weitem Erhitzen auf 50—60° scheidet sich ein gelbgefärbtes Oel aus der Flüssigkeit in feinen Tropfen aus, das sich nach und nach dunkler färbt und zuletzt in eine braune, dickflüssige Masse übergeht. Wird nun im Moment, wo diese Braunfärbung eintreten will, die Natronlauge durch Schwefelsäure oder besser Weinsäure neutralisirt, so scheidet sich das Oel in reichlicher Menge aus, ohne sich jedoch zu grösseren Tropfen zu vereinigen. Die so erhaltene Emulsion, die neutral oder schwach sauer reagiren muss, der Destillation unterworfen, giebt ein milchig getrübetes, weisses Destillat, in dem sich häufig lange, weisse Nadeln ausscheiden. Um diese in grösserer Menge zu gewinnen, wird die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, dieser verdunstet und das zurückbleibende braune Oel der fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst geht unveränderter Aldehyd über, dann Furfurol und etwas Wasser. Ist das Thermometer bis 210° gestiegen, so lässt man das zurückbleibende braune Oel erkalten, wobei es, besonders beim Umschütteln oder Berühren mit einem Glasstabe,

zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird durch Auspressen zwischen Fliesspapier von einem anhaftenden braunen Oele befreit und in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Körper in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die durch nochmaliges Auflösen in heissem Wasser und Digeriren mit Thierkohle fast ganz weiss zu erhalten sind. Absolut farblos erhält man sie durch langsame Sublimation, unter guter Abkühlung der Condensationsvorrichtung.

Die so erhaltenen Krystalle, welche die Länge von mehreren Centimetern erreichen können, riechen täuschend zimtähnlich. Die Elementaranalyse führte zu der Formel  $C_7H_6O_2$ :

	Gefunden		Berechnet
C	68.58	69.05	68.85 pCt.
H	4.78	5.02	4.88 -

Die Substanz ist der Benzoësäure isomer. Sie schmilzt bei  $51^{\circ} C.$ : geschmolzen erstarrt sie erst bei etwa  $24^{\circ}$  wieder. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht dagegen in heissem. Oberhalb  $200^{\circ}$  siedet sie unter theilweiser Zersetzung.

Eigenthümlich ist ihr Verhalten gegen Anilin in Eisessig gelöst. Es tritt nämlich bei Zusatz einer geringen Menge eine intensive und schöne grüne Färbung ein, die auch beim Verdünnen mit Wasser nicht verschwindet, jedoch bei längerem Stehen einer braunrothen Platz macht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit braunrother Farbe, die durch Zusatz einer Spur Salpetersäure in Grün übergeht.

Der Körper zeigt den Charakter eines Aldehyds, er reducirt Silberoxyd beim Kochen, und giebt die für die Aldehyde so sehr charakteristische Reaction, eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung in der Kälte prächtig rothviolett zu färben <sup>1)</sup>, wenn man ihn eine Zeit lang damit schüttelt.

<sup>1)</sup> Diese zuerst von H. Schiff beobachtete Reaction, welche von Caro studirt und von ihm zur Charakterisirung der Aldehyde benutzt worden ist, scheint weniger als sie verdient, angewandt zu werden. Sie ist bei weitem charakteristischer als die meisten Reactionen, die man gewöhnlich zur Nachweisung der Aldehyde benutzt, und tritt bei allen Aldehyden, die man bisher darauf geprüft hat, in ausgezeichneter Weise ein. Ich sehe in der (von Caro gemachten) Beobachtung, dass Chloral beim Eintragen in eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung einen prächtig violett rothen Farbstoff erzeugt, während Chloralhydrat dieselbe absolut unverändert lässt, einen Beweis für die Glycolnatur ( $CCl_2-CH(OH)_2$ ) des Chloralhydrats und gegen die Annahme, dass es ein mit Wasser molekular verbundener Aldehyd sei. (Die angeführte Reaction des Chlorals wird dadurch ermöglicht, dass dasselbe auf die Schwefligsäurefuchsinlösung einwirkt, ehe es Zeit hat, sich mit dem Wasser derselben zu Chloralhydrat zu verbinden.)

Dass die Zuckerarten die Reaction nicht geben, spricht, ebenso wie ihr Gesamtverhalten, gegen ihre Auffassung als Aldehyde, und macht die Annahme,

## Einwirkung von Silberoxyd. — Furfuracrylsäure.

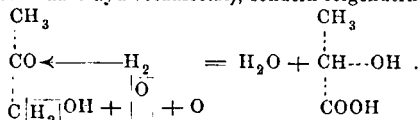
Die neue Substanz wurde mit Silberoxyd und Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Es schied sich bald ein Silberspiegel aus. Nach längerem Erhitzen wurde Salzsäure zugegeben und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der letzteren blieb eine braune Krystallmasse zurück, die zimtähnlich roch und der Stammsubstanz äusserst ähnlich sah. Aus heissem Wasser krystallisirte sie in langen, weissen Nadeln, sie löste sich in Alkohol und Aether, der Schmelzpunkt wurde bei 135—136° C. gefunden. Mit concentrirter Salzsäure gab sie eine, nach mehreren Minuten sich tiefgrün färbende Flüssigkeit, in concentrirter Schwefelsäure löste sie sich mit grünbrauner Farbe. Alle diese Eigenschaften beweisen unzweideutig das Vorliegen der von Baeyer entdeckten Furfuracrylsäure<sup>1)</sup>. Eine von Hrn. Prof. Baeyer gütigst zum Vergleiche übersandte Probe zeigte in jeder Hinsicht genau das gleiche, sehr charakteristische Verhalten. Der Körper  $C_7H_6O_2$  ist also der Aldehyd der Furfuracrylsäure und ich will ihn Furfuracrolein nennen.

Die Bildung des Furfuracroleins entspricht der Synthese des Crotonaldehyds aus Aldehyd, und verläuft nach der Gleichung

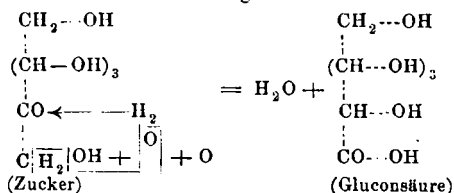
$$C_4H_3O \text{---} COH + CH_3COH = H_2O + C_4H_3O \text{---} CH = CH \text{---} COH.$$

Die Natronlauge wirkt also in diesem Falle wasserentziehend, aber es ist merkwürdig, dass sie dies in stark verdünnter Lösung, bei Gegenwart eines so grossen Ueberschusses von Wasser thut. Auffallender Weise habe ich den Körper unter Anwendung von Chlor-

dass dieselben Ketonalkohole seien (wie z. B.  $CH_2(OH) \text{---} CO \text{---} (CHOH)_3 \text{---} CH_2OH$ ) aufs Neue wahrscheinlich. (Man vgl. Zincke, diese Berichte XIII, 641.) Die Oxydation des Traubenzuckers zu Gluconsäure ist das vollkommenste Analogon zu der von Zincke entdeckten Verwandlung des Acetonalkohols in Milchsäure, welche nach meiner Ansicht nicht gemäss Zincke's Interpretation (welche eine Spaltung in Acetaldehyd und Formaldehyd voraussetzt), sondern folgendermaassen aufzufassen ist:



Dem entsprechend wäre auch die Oxydation des Benzoylcarbinols zu Mandelsäure zu erklären. Die Gluconsäurebildung verlief nach dem Schema:



<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 355.

zink nicht erhalten können. Dagegen entstand bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine abgekühlte Chloroformlösung von Furfurol und Paraldehyd eine sehr kleine Menge Nadeln, die in ihrem Habitus dem Furfuracrolein glichen und wohl damit identisch waren. — Die Ausbeute nach dem von mir oben geschilderten Verfahren beträgt ungefähr 5 pCt. der theoretischen. Ich beabsichtige die Reaktion auch auf andere Aldehyde auszudehnen, namentlich werde ich untersuchen, ob die Einwirkung des Furfurols unter den von mir eingehaltenen Bedingungen immer einen so total anderen Verlauf nimmt, als es bei den interessanten von Hrn. E. Fischer <sup>1)</sup> studirten Reaktionen der Fall ist.

Zürich, December 1880, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

**556. C. Böttinger: Ueber  $\alpha$ -Oxyvitinsäuredimethyläther.**

(Eingegangen am 17. December.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

Der Dimethyläther der  $\alpha$ -Oxyvitinsäure kann durch Auflösen von  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in Methylalkohol, Zutropfen von concentrirter Schwefelsäure und längeres Erwärmen des wieder flüssig gewordenen Gemisches <sup>2)</sup> auf 50° leicht gewonnen werden. Man krystallisirt ihn am besten aus wasserhaltigem, heissen Alkohol um, aus welchem er sich je nach den Versuchsbedingungen entweder in langen Nadeln oder in glänzenden Blättchen ausscheidet, die bei 129° bis 130° schmelzen.

Nach Jacobsen <sup>3)</sup> liegt der Schmelzpunkt des Dimethyläthers der Orthoparaoxyvitinsäure bei 128°. Die nahe Uebereinstimmung dieser Angaben deutet auf die Identität der untersuchten Körper hin.

Die Ausführungen des Herrn Jacobsen mit Zusätzen zu begleiten, halte ich für überflüssig, Herr Jacobsen kann sich ja leicht von der Richtigkeit meiner Angaben überzeugen, wenn er sich die Mühe nimmt, meine Versuche zu wiederholen.

München, December 1880.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1334.

<sup>2)</sup> Die Oxyvitinsäure fällt zunächst aus, wenn man Schwefelsäure in die methylalkoholische Lösung derselben eintröpfelt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 2050.