

230. M. Ascher: Reduction der Angelicasäure zu Baldriansäure.

Ein einfacher Weg, sich Kenntniss über die Constitution der wasserstoffärmeren Säuren zu verschaffen, ist der, sie mit Wasserstoff zu verbinden und die entstandenen Säuren mit den normalen Fettsäuren zu vergleichen.

Bis jetzt waren diese Versuche nur bei den beiden niedrigsten Gliedern der Oelsäurereihe, bei der Acrylsäure und der festen Crotonsäure geglückt, während die Versuche bei der Angelicasäure, nach den Angaben des Hrn. Dr. Jaffé, ein negatives Resultat ergeben hatten.

Das Verhalten der festen Crotonsäure gegen H deutete an, dass der Grund hierfür nicht in der Verschiedenheit des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs, sondern in den angewandten Bedingungen zu suchen sei. Bei Wiederholung der Versuche stellte sich auch wirklich heraus, dass nur die zu niedrige Temperatur die Reduction verhindert hatte.

Erhitzt man nämlich Angelicasäure 8 Stunden lang mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 180—200°, so ist sie vollständig in Baldriansäure übergeführt.

Die durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte ölige Flüssigkeit veränderte, mit Brom geschüttelt, nicht einmal die Farbe desselben, während Angelicasäure in demselben Fall eine krystallinische Verbindung giebt.

Zur Analyse stellte ich das Silber- und Barytsalz dar. Zwei Silberbestimmungen und eine Barytbestimmung gaben sehr gut übereinstimmende Zahlen. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Barytsalzes ergab $\frac{2}{3}$ pCt. C zu viel.

I. Silberbestimmungen:

I. 0,0925 Gr $C_5H_9AgO_2$ gaben 0,04275 Gr Ag = 51,62 pCt.

II. 0,116 Gr $C_5H_9AgO_2$ gaben 0,06 Gr Ag = 51,71 pCt. Ag.

Die Formel verlangt 51,67 pCt.

II. Barytbestimmung:

0,179 Gr $C_5H_9BaO_2$ gaben 0,123 Ba_2SO_4 = 0,0722 Gr Ba = 40,4 pCt. Ba.

Die Formel verlangt 40,41 pCt. Ba.

III. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,272 Gr $C_5H_9BaO_2$ gaben 0,357 Gr CO_2 = 0,0973 C = 35,8 pCt. C und 0,137 H_2O = 0,015 H = 5,5 pCt. H.

Die Formel verlangt 35,38 C und 5,31 H.

Leider war ich aus Mangel an gutem Rohmaterial bis jetzt verhindert; die Untersuchungen auch nach anderen Richtungen hin auszudehnen, und namentlich festzustellen, ob die reducirte Baldriansäure identisch mit der natürlich vorkommenden ist. Ich hoffe, dies noch experimentell feststellen zu können, obgleich ich nicht daran zweifle, weil die Angelicasäure und Baldriansäure gemeinschaftlich in der Angelicawurzel vorkommen.

Dann bleibt aber noch die Frage zu erledigen, an welcher Stelle die Verdichtung stattgefunden hat. Darüber kann die Reduction natürlich keinen Aufschluss geben.

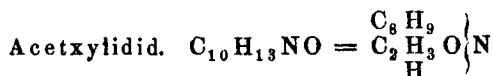
Laboratorium des Hrn. Prof. Baeyer.

231. B. Genz: Beiträge zur Kenntniss der Xylidinderivate.

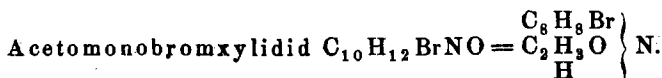
(Vorläufige Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Aus einer grösseren Arbeit über die Derivate des Xylidins, die ich seit Beginn des Wintersemesters angefangen habe, erlaube ich mir der Gesellschaft schon jetzt einige Resultate mitzutheilen.

Eine Quantität von hochsiedendem Anilinöle unterwarf ich der fractionirten Destillation und gewann auf diese Weise ein fast farbloses, constant zwischen 212 und 213° siedendes Xylidin, das mir als Ausgangspunkt für die Untersuchung diente.



Erhält man reines Xylidin mit einer annähernd gleichen Menge von Eisessig in einem Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung steht, ungefähr zwei Tage in schwachem Sieden, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser die Verbindung Acetylylidid, welche, in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem durch Umkrystallisation sich leicht reinigen lässt. Das Acetylylidid, langsam zur Krystallisation gebracht, bildet blendend weisse, zolllange Nadeln, die bei 112 — 113° schmelzen, in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit sich lösen. Durch Behandlung mit Kalilauge zerfällt es beim Kochen in Xylidin und Essigsäure.



Wird eine wässrige gesättigte Lösung von Acetylylidid mit Bromwasser so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit eine dauernd gelbe