

2. Von Hrn. Dr. C. W. C. Fuchs, Prof. in Heidelberg:
 - a) Die künstlich dargestellten Mineralien;
 - b) Die Veränderungen in der flüssigen und erstarrenden Lava.
3. Von der Ferd. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung hier. Der Naturforscher, Jahrgang 1871.
4. Gratis-Beilage zum „Journal für practische Chemie.“ H. Kolbe: Virchow's Schrift „Nach dem Kriege“.
5. Von der Verlagsbuchhandlung Th. Bittkow: S. M. Jörgensen: Siemens & Halske's Alkohol-Messapparat.
6. Festschrift, herausgegeben zur Feier des 50jährigen Jubiläums der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.; geschenkt von der Gesellschaft.

Mittheilungen.

24. B. Tollens: Versuch zur Synthese der Parabansäure.

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Arbeiten von Henry*) und von Jacobson und Emmerling**) veranlassen mich, auf einen Versuch zurückzukommen, den ich vor längerer Zeit angestellt habe, angeregt durch die interessante Untersuchung Maly's***) über die Derivate des Thiosinnamin.

Ich habe wässrige Harnstofflösung mit Cyangas gesättigt und einige Zeit sich selbst überlassen, doch blieben in diesen bei gewöhnlicher Temperatur angestellten Versuchen die Substanzen unverändert, und muss der Versuch die Bedingungen der Vereinigung finden lassen, was ich mir hiermit reservire.

Wenn analog dem Thiosinnamin sich auch Harnstoff mit Cyangas verbindet, und das entstehende Dicyamin sich in den entsprechenden Oxalylharnstoff umwandelt, muss man die Parabansäure erhalten.

25. B. Tollens: Ueber das Monoallylin und den Glycerinäther.

(Eingegangen am 12. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Kürzlich ist von Linnemann und v. Zotta†) sowie v. Gegerfelt††) unter dem Namen Glycerinäther eine Substanz beschrieben,

*) Diese Berichte 1871, S. 644.

**) Diese Berichte 1871, S. 947.

***) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 268.

†) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, S. 264.

††) Diese Berichte 1871, S. 919.

welche diese Chemiker für identisch mit dem von mir dargestellten Monoallylin*) halten, obgleich eine deutliche Differenz in der Zusammensetzung sowie Verschiedenheit der Zersetzungen und sonstige Eigenschaften dagegen sprechen. Besonders fällt eine Differenz in den Siedepunkten von $60-70^{\circ}$ als unmöglich zu ignoriren, sofort auf.

Von vorn herein war bei v. Gegerfelt's Arbeit ein mit dem meinigen identisches Resultat nicht zu erwarten, denn ich hatte mein Monoallylin aus dem bei Rectification des rohen Allylalkohols bleibenden Syrup gewonnen, während v. Gegerfelt die ursprüngliche Mischung von Oxalsäure und Glycerin bei hoher Temperatur weiter destillirt hat. Aus Linnemann's und v. Zotta's Angabe, „Allylalkoholrückstand“, ist nicht ersichtlich, ob sie mein Rohprodukt oder das von v. Gegerfelt angewandte benutzt haben, wahrscheinlich jedoch das erstere.

Ich habe, um Gewissheit zuzulangen, aus dem bei Rectification des rohen Allylalkohols aus 4 Pfd. Glycerin bleibenden Rückstände von neuem Monoallylin dargestellt, und halte meine vor 2 Jahren gemachten Angaben über dasselbe völlig aufrecht. Neben diesem habe ich jedoch in dem genannten Rückstände auch den Glycerinäther gefunden.

Auf früher angegebene Weise, nämlich durch Destillation, Abscheiden mit Pottasche, auch wohl unter Zusatz von etwas Aetzkali (s. u. Nachweisung von Phenol) und Fractionirung habe ich das Monoallylin als bei $225-240^{\circ}$ siedendes, dickes Liquidum abgeschieden und analysirt.

Gefunden	früher gefunden (Mittel mit Ausschluss von III)	berechnet für $C^6H^{12}O^3$
C 54.	54.25	54.55
H 8.46	8.89	9.09

Das Monoallylin zersetzt sich im Gegensatz zum Glycerinäther (s. u.) theilweise beim Destilliren unter Bildung von Allylalkohol und einem dicken Rückstände. Der Allylalkohol wurde aus dem Destillat durch Abdestilliren (mit oder ohne Wasser) des flüchtigsten Antheils, Abscheiden mit Pottasche u. s. w. als stechend riechende, bei $90-95^{\circ}$ siedende Flüssigkeit**) erhalten, welche mit Jod und Phosphor, Allyljodür und ferner Mercurallyljodür gab. Dieser Allylalkohol war vor der Destillation des bei $225-240^{\circ}$ siedenden Produktes nicht in demselben vorhanden, da die vorher bei niederer Temperatur übergangenen Fractionen bei gleicher Behandlung nicht ähnliches lieferten.

Aus den niederen Fractionen des von mir untersuchten Allylalkohol-Rectificationsrückstandes habe ich Glycerinäther erhalten.

*) Ann. Chem. Pharm. 156, S. 149.

**) Ferner eine bei $81-84^{\circ}$ siedende, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit.

Fast die ganze Menge des zuerst bei 165—180° siedenden Antheils geht nach wenigen Destillationen constant bei 169—172° über, wie Linnemann und v. Zotta sowie v. Gegerfelt gefunden haben, und zeigte die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^3$.

	Berechnet	Gefunden
C	55.38	55.37
H	7.69	7.83

Der Glycerinäther ist eine farblose, fast geruchlose, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit. *)

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er zuerst wenig verändert, beim Concentrirtwerden der Flüssigkeit tritt jedoch bald Gelbfärbung und Entwicklung scharf reizender, ammoniakalische Silberlösung stark reducirender Dämpfe ein.

Das Entstehen des Monoallylins ist leicht zu erklären. Da es sich aus der Allylalkohol liefernden Glycerinmischung nur bei Gegenwart von Salzsäure oder Salmiak bildet, **) so entsteht erst Monochlorhydrin, welches sich dann mit Allylalkohol zu Monoallylin und Salzsäure umsetzt, letzteres bildet dann von neuem Monochlorhydrin u. s. w. Das Monoallylin, bei 225—240° flüchtig, geht mit dem Allylalkohol über und bleibt bei Rectification desselben wenigstens zum Theil unzersetzt zurück.

Das Monoallylin, die Allylgruppe enthaltend, verbindet sich mit Brom, und dies Verhalten kann als gutes Unterscheidungsmittel zwischen ihm und dem Glycerinäther wie auch dem Glycerin dienen. Beim Eintröpfeln von Brom in eine wässrige Lösung von Monoallylin (1 Theil zu 6 Theilen Wasser) findet Entfärbung und Erwärmung statt, und es scheidet sich ein Oel ab, welches mit Natron und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, nicht erstarrt. Da weitere Reinigung unthunlich schien, wurde es direct analysirt und gab 52,59 pCt. Brom, was nahe genug mit den von der Formel $C^6H^{12}Br^2O^3$ geforderten 54,80 pCt. übereinstimmt, um zu beweisen, dass 2Br angelagert sind.

Glycerinäther reagirt in wässriger Lösung nicht auf Brom, der erste Tropfen Brom färbt die Lösung roth, und es entsteht keine Oelabscheidung. Der wasserfreie Glycerinäther dagegen wird unter Bromwasserstoff-Bildung angegriffen.

Aus den bei trockner Destillation des Oxalsäure-Glycerinrückstandes enthaltenen Flüssigkeiten hat v. Gegerfelt das Monoallylin nicht abscheiden können, und zu ähnlichem Resultate bin ich gleich

*) Nach Linnemann und v. Zotta löst sich der Glycerinäther erst in 20 Theilen Wasser; bei Uebereinstimmung der sonstigen Eigenschaften ist jedoch wohl nicht an Identität zu zweifeln, und jede Abweichung auf Beimengung eines fremden, schwerer löslichen Produktes zu schieben.

**) Ann. Chem. Pharm. 156, S. 151.

falls gelangt. Das bei 280—290° erhaltene Destillat wurde durch Abscheiden mit Pottasche und Destilliren gereinigt, und ergab etwas Glycerinäther, worauf bei 210° der sehr dicke Niederschlag so stark zu schäumen und zu verkohlen begann, dass ich die Destillation unterbrach.

Durch diese Versuche glaube ich die Existenz und die Eigenschaften des Monoallylins von neuem festgestellt zu haben. Ob zwischen ihm und dem Glycerinäther ein genetischer Zusammenhang besteht, müssen weitere Untersuchungen mit grossen Mengen Materials lehren.

In der oben angeführten Abhandlung haben Linnemann und v. Zotta unter dem Titel „Phenol und Glycerin“ Beobachtungen mitgetheilt, nach welchen sie einen neuen einfachen Uebergang aus der Fettsäuregruppe in die aromatische aufgefunden haben. Hierdurch veranlasst, habe ich die bei Darstellung des Allylalkohols sich ergebenden Nebenprodukte auf die Gegenwart von vielleicht entstandenem Phenol geprüft.

Falls Phenol vorhanden war, musste es sich in dem von mir untersuchten Rectificationsrückstande finden, und in der That erhielt ich durch Schütteln des gegen 180° siedenden Produktes mit Pottasche und Aetzkali, Uebersättigen dieser Lauge mit Schwefelsäure und Abdestilliren eine Flüssigkeit, in welcher sich nach dem vortrefflichen Verfahren von Landolt*) sehr geringe Mengen Phenol genau nachweisen liessen, indem die mit Bromwasser abgeschiedenen mikroskopischen Nadelchen mit Natriumamalgam u. s. w. behandelt, sehr deutlichen Phenolgeruch und Färbung mit Eisenchlorid ergaben.

Die höher siedenden Fractionen des Monoallylins gaben keine oder höchst zweifelhafte Reactionen auf Phenol, und ebenfalls negative die unterhalb 195° abdestillirte Ameisensäure, sowie die mit Kali aus dem rohen Acrolein-haltigen Allylalkohol sich abscheidende Harzmasse.

Was das Erhitzen des Glycerinäthers mit Kali betrifft, bin ich nicht zur Klarheit gekommen; mit Kalilösung erhielt ich nur zweifelhafte Resultate, mit festem Kali dagegen schien sich etwas Eisenfärbendes gebildet zu haben.

Endlich habe ich auch das als Nebenprodukt erhaltene Acrolein-harz mit Kali verschmolzen, und kann Hlasiwetz und Barth's Beobachtungen**) bestätigen. Es bildet sich ein Eisenchlorid violett-roth färbender, in Wasser sehr löslicher Körper, der sich mit Aether

*) Diese Berichte 1871, S. 770.

**) Ann. Chem. Pharm. 189, S. 82.

den Lösungen entziehen lässt und im Geruch auffallend an Resorcin erinnert, jedoch nicht kristallisiert. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Ob solche Ueberführungen von Glycerin in aromatische Verbindungen so bedeutsam sind, wie die bekannten Bildungen von Mesitylen und Uvitinsäure aus Aceton und Brenztraubensäure, sei dahingestellt.

Zum Schluss möchte ich vor einer Folgerung warnen, welche Linnemann*) aus dem bis jetzt freilich nur projektiven Versuch, das salpetersaure Allylamin in Alkohol überzuführen, zu ziehen gedenkt, um die Lagerung des Allylkohols festzustellen, indem ihm dieselbe zweifelhaft scheint, trotz der Nichthydrogenisirung desselben (deutet auf doppelte Bindung des Kohlenstoffs), Nichtentstehung von Essigsäure bei der Oxydation (Beweis für Abwesenheit von Methyl), und der Bildung von Bibrompropionsäure bei Oxydation des Allylalkoholbromürs (Existenz von CH^3OH im Allylkohol).

Nach Linnemann würde die Entstehung des gewöhnlichen Allylkohols bei Zersetzung des salpetersauren Allylamins schon auf die Existenz einer Methylgruppe in demselben deuten, denn nach ihm enthalten die auf bezeichnete Weise entstehenden Alkohole sicher diese Gruppe CH^3 , wenn eine solche Lagerung irgendwie möglich ist. -- Allylamin von der Constitution, wie die meisten Chemiker sie annehmen, d. h. $\text{CH}^2::\text{CH}::\text{CH}^2::\text{NH}^2$, müsste nach ihm entweder einen neuen Methyl haltenden Allylkohol oder isomere Körper wie Propylenoxyd oder Propylaldehyd liefern.

Wenn es erlaubt ist, über solche noch nicht ausgeführte Reactionen weitere Reflexionen anzustellen, so wäre es die Frage, warum unter den Isomeren auch der bekannte Allylkohol selbst aufgeführt ist, der freilich nicht die Methylgruppe enthält, in den sich jedoch jene anderen ungewandelt haben können in Folge der Tendenz zur doppelten Bindung des Kohlenstoffs.

Mir scheint die vorgeschlagene Reaction, so interessante Ergebnisse sie auch liefern mag, zur Entscheidung der angeregten Frage gar keine Beweiskraft zu besitzen.

*) Ann. Chem. Pharm. 160, S. 251.