

handelt, um die freie Kieselsäure und die löslichen und zersetzbaren Silicate zu entziehen. Die Asche einer solchen Cellulose enthält noch circa 40 pCt. Kieselsäure; daneben freilich Eisenoxyd und Kalk, so dass der Siliciumgehalt der Asche für die vorliegende Frage von keiner entscheidenden Bedeutung ist. Ich habe dann reine Cellulose (schwedisches Filtrirpapier) aus der Kupferoxydammoniaklösung wieder durch HCl gefällt, getrocknet und verascht. Diese Cellulose enthält noch zwischen 0,11 und 0,16 pCt. Asche, wovon $\frac{1}{2}$ etwa Kieselsäure, der Rest namentlich Eisenoxyd und Kalk ist, so dass auch dieser Versuch für einen geringen Silicatgehalt der reinsten Cellulose spricht.

Ich habe dann weiter meine Versuche auf Pflanzen ausgedehnt und zwar einstweilen auf sehr siliciumreiche, wie die Schachtelhalme (*equisetum arvense*). Dieselben enthalten gegen 20 pCt. Asche, wovon $\frac{1}{2}$ Kieselsäure ist. Werden sie mit starker Salzsäure und dann mit Kalilauge längere Zeit erwärmt und dann verascht, so sinkt der Aschengehalt auf 16 pCt., wovon nur noch $\frac{1}{8}$ Kieselsäure ist. Schliesslich habe ich den alkalischen Auszug dieser Pflanze auf eine kohlenstoffhaltige Kieselsäure (der Silicopropionsäure ähnlich) geprüft. Zur Reinigung habe ich ihn wiederholt mit HCl gefällt, das Filtrat eingedampft und dann in Kali gelöst, endlich die Lösung der Dialyse unterworfen. Die zurückbleibende Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen eine nahezu reine Kieselsäure, welche beim Verbrennen mit Kupferoxyd nur 1,0 pCt. Kohlensäure gab.

Wenn auch diese Thatsachen nach keiner Seite hin beweisend sind, so glaubte ich sie doch veröffentlichen zu sollen, da sie vielleicht andern Forschern den Weg zu entscheidenden Versuchen ebnen.

Heidelberg, den 22. Juli 1872.

150. L. Henry: Ueber den Propargylalkohol.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner letzten Mittheilung „über die Glycid- und Propargylverbindungen“ *) habe ich die Existenz des Propargylalkohols C_3H_3---HO angedeutet. Inzwischen ist es mir gelungen, diesen interessanten Körper zu isoliren und im Zustande der Reinheit darzustellen.

Der Propargylalkohol C_3H_3---HO bildet sich auf dieselbe Weise wie die Propargylverbindungen im Allgemeinen — durch Einwirkung von kaustischem Kali auf einfach gebromten Allylalkohol.

*) Diese Berichte V, S. 449.

Die Bedingungen, unter welchen die Reaction eintritt, sind für den Erfolg der Operation keineswegs gleichgültig. Ohne hier auf die Details, welche die Natur dieser Mittheilung nicht gestattet, einzugehen, will ich nur anführen, dass ich kaustisches Kali auf einfach gebromten Allylkohol C_3H_4Br-HO bei Gegenwart von Wasser habe einwirken lassen.

Der einfach gebromte Allylkohol, mit einem Zusatz einer kleinen Menge Wassers, löst leicht kaustisches Kali auf, und es bildet sich eine helle, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Man erhitzt alsdann dieselbe einige Zeit auf einem Sandbade in einem Ballon, der mit einem Rückflusskühlrohr communicirt; eine lebhafte und energische Reaction tritt sofort ein, die Flüssigkeit fängt an zu sieden und bräunt sich stark, während zu gleicher Zeit Bromkalium sich ausscheidet und am Boden der alkoholischen Flüssigkeit sich absetzt. Man sättigt den Ueberschuss vom angewandten Kali durch Kohlensäure und destillirt nach Zusatz von wenig Wasser zur Flüssigkeit.

Das Destillat scheidet auf Zusatz von kohlensaurem Kali den gebildeten Propargylalkohol in Form einer öligen obenauf schwimmenden Schicht aus.

Die Ausbeute der Operation ist nicht sehr beträchtlich, doch hoffe ich, später bessere Resultate zu erhalten; bis jetzt glaube ich, dass ein geringer Ueberschuss von kaustischem Kali der Quantität des zu erhaltenden Produkts sehr schadet; sodann habe ich ferner auch gefunden, dass Propargylalkohol durch Einwirkung von Natrium auf einfach gebromten Allylkohol sich bildet.

Der so erhaltene Alkohol wurde über festem kohlensaurem Kali getrocknet; bei der ersten Destillation ging er zum grösseren Theil zwischen 105° und 120° C. über. Vollständiger habe ich ihn entwässert durch kaustischen Kalk.

Der Propargylalkohol C_3H_2-HO ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, der entfernt an den des Aethyl-Propargyläthers erinnert und ist in dieser Hinsicht vollständig verschieden vom Allylkohol. Sein Geschmack ist ausserordentlich brennend auf der Zunge; er ist in Wasser löslich, und bildet Streifen, indem er sich löst; er ist, wie die Alkohole im Allgemeinen, in alkalischen Lösungen, vornehmlich von kohlensaurem Kali unlöslich. Seine Dichte bei $+21^{\circ}$ C. ist 0,9628; er siedet unterm Druck von 762^{mm} bei $110-115^{\circ}$ C. Dies ist annähernd die Temperatur, zu welcher die Analogie führt.

	Siedepunkt.		Siedepunkt.
$C_2H_5-CH_2-C_2H_5, O$	$= 60-65^{\circ}$	$C_2H_5-CH_2-C_2H_5, O$	$= 82-85^{\circ}$
$C_2H_5-CH_2-HO$	$= 96-97^{\circ}$	$C_2H_5-CH_2-HO$	$= 115^{\circ}$
Differenz ungefähr 30°		Differenz ungefähr 30°	

Die Dampfdichte des Körpers, im Hofmann'schen Apparat bei 100° genommen, wurde gleich 1,88 gefunden. Die berechnete Dampfdichte ist 1,93.

Vom chemischen Gesichtspunkte betrachtet, zeigt dieser Körper die charakteristischen Eigenschaften der Alkohole, der nicht gesättigten Verbindungen und endlich der Allylenverbindungen im Allgemeinen. Ebenso wie die Alkohole geht er leicht doppelte Umsetzung mit den negativen Chlorüren, Bromüren u. s. w. ein; es wird daher, wie ich hoffe, nicht schwer sein, die vollständige Reihe der Aetherderivate dieses Körpers zu entwickeln.

Wie die nicht gesättigten Verbindungen im Allgemeinen, ist er fähig, Additionsverbindungen zu bilden; er verbindet sich lebhaft mit Brom und bildet damit eine flüssige Verbindung, die, unlöslich und schwerer als Wasser, ohne Zweifel sein Bibromür (C_3H_3) Br_2 - - HO ist; er vereinigt sich leicht unter Wärmeentwicklung mit wässriger concentrirter Bromwasserstoffsäure, indem er einen einfach gebromten Allylalkohol (C_3H_4Br)HO regenerirt.

Gleich den Allylenverbindungen bildet er mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zeisiggelben, mit ammoniakalischem salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, Verbindungen, die, wie man weiss, äusserst charakteristisch sind.

Die gelbe Kupferverbindung, wenn sie noch feucht ist, bräunt sich sehr schnell an der Luft; erhitzt an der Luft, verbrennt sie lebhaft unter Explosion, indem sie glänzende Funken um sich wirft; sie löst sich in verdünnten Mineralsäuren und regenerirt Propargylalkohol; sie brennt bei Berührung mit Salpetersäure. Ich habe in diesem Körper 53,18 pCt. Kupfer gefunden, die Formel (C_3H_2Cu)HO verlangt 53,54 pCt.

Die weisse Silberverbindung zersetzt sich ziemlich rasch am Licht, indem sie röthlich und zuletzt schwarz wird; schwach erhitzt, verbrennt sie lebhaft unter Explosion und hinterlässt einen reichlichen Rückstand von flockichter Kohle. Ich habe in diesem Körper, der einfach bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Luft über Schwefelsäure gestrocknet wurde, 64,2pCt. Silber gefunden, die Formel (C_3H_2Ag)HO verlangt 66,25 pCt.

Der Propargylalkohol brennt an der Luft, wie alle sehr kohlenstoffreichen Körper, mit einer sehr leuchtenden, russenden Flamme.

Wenn das Allylen C_3H_4 , wie man allgemein annimmt, die Zusammensetzung $CH - C - CH_2$ und der Aethylpropargyläther die Zusammensetzung $CH - C - CH_2 - (C_2H_5O)$ hat, so ist der Propargylalkohol $C_3H_3(HO)$ primär und entspricht der Formel $CH - C - CH_2(HO)$. Wie sich der Körper unter dem Einflusse oxydirender Agentien verhält, habe ich bis jetzt noch nicht untersuchen können.

Ich bedauere lebhaft, heute nicht im Stande zu sein, eine vollständige Analyse vom Propargylalkohol selbst anzugeben. Verschiedene Verbrennungen des Körpers sind inzwischen sowohl von meinem Assistenten Hrn. Dr. L. Bisschopinck als auch von mir selbst gemacht worden; jedoch trotz aller angewandten Vorsicht und Sorgfalt, eine vollständige Verbrennung auszuführen, ist dies bis jetzt noch nicht gelungen; die Kohlenstoffbestimmung ist immer ungenügend geblieben, während die Zahlen für den Wasserstoff genügen, wie aus Folgendem ersichtlich.

C, H, O	Berechnet.	Gefunden.
H	= 7,14 pCt.	7,35. 7,38. 7,12. 7,60 pCt.
C	= 66,28 pCt.	

Angebracht ist es vielleicht, zu bemerken, dass im Aliylalkohol 62,07 pCt. Kohlenstoff und 10,34 pCt. Wasserstoff enthalten sind.

Ich werde mich entschliessen müssen, die Kohle getrennt zu bestimmen.

Wie dem auch sein mag, die Eigenschaften, die ich beim Propargylalkohol gefunden habe, und die im Laufe dieser Mittheilung angeführten Zahlen — Dampfdichte, Analysen der Kupfer- und Silberverbindung u. s. w. — werden, wie ich hoffe, für jetzt genügen, die Existenz dieses Körpers in dieser vorläufigen Veröffentlichung festzustellen.

Loewen, den 23. Juni 1872.

151. J. Schreder: Ueber das Sappanin.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Das im Handel vorkommende Extract des Sappanholzes (von *Cassalpinia Sappan*), aus welchem ich mir nach den Angaben von Stenhouse Styphninsäure für eine frühere Untersuchung*) darstellte, giebt, wenn man es nach der von Hlasiwetz bei den Harzen eingeschlagenen Methode mit Natronhydrat schmilzt, reichlich Resorcin und eine gewisse Menge Brenzcatechin. Daneben aber erhält man noch eine andere bisher nicht bekannte Verbindung, die ich vorläufig Sappanin nennen will, und über die ich die folgenden Angaben machen kann.

Die Zersetzung des gepulverten Extractes habe ich nach vorläufigen Proben in grösserem Massstabe ausgeführt, indem ich in einer eisernen Pfanne Partien von je 2 Pfund mit dem 3fachen Ge-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 158, S. 244.