

oder gebleichten Kattuns) war weder in der reichlich gebildeten Essigsäure noch in dem theerigen Produkt Hydro-Cörolignon nachweisbar. Ebenso wenig entsteht es aus der Gerbsäure des Holzes, denn als 2 Pfd. Eichenrinde destillirt wurden, war im Destillat nur eine fast zweifelhafte Spur vorhanden. Aus dem Destillat einer gleichen Menge Buchenholz konnte man dagegen $\frac{1}{2}$ gr. reines Cörolignon darstellen. Also rührt diese Verbindung wohl von einer dem Buchenholz eigenthümlichen Substanz her. Dass diese nicht fertig gebildetes Hydro-Cörolignon ist, ergibt sich daraus, dass der alkoholische Auszug des Buchenholzes mit Eisenchlorid keine violetten Nadeln abscheidet. Das durch Abdampfen des Alkohols gewonnene Harz gab ebensovienig bei der Destillation Hydro-Cörolignon. Letzterer Versuch ist vielleicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, doch scheint aus den bisherigen Versuchen hervorzugehen, dass die das Hydro-Cörolignon erzeugende Substanz in Alkohol unlöslich ist.

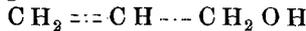
Berlin, Organisches Laborat. der Gewerbe-Akademie.

116. Aug. Kekulé und A. Rinne: Ueber die Constitution der Allylverbindungen.

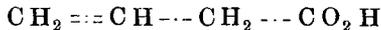
(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 19. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

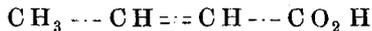
Die Thatsache, dass aus Allylalkohol, dem jetzt ziemlich allgemein und wie wir glauben mit Recht die Formel:



zugeschrieben wird, mit Leichtigkeit Crotonsäure entsteht, hat viele Chemiker veranlasst, für die Crotonsäure die Formel:



anzunehmen. Alle Gründe, die der eine von uns wiederholt zu Gunsten der anderen Crotonsäure-Formel:



vorgebracht hat, sind dabei ohne Berücksichtigung geblieben. Dass eine unbefangene Erwägung aller in Betreff des Allylalkohols und der Crotonsäure bis jetzt bekannten Thatsachen nothwendig zu der Ansicht führen muss, es fände während der Umwandlung des Allylalkohols in Crotonsäure in irgend welcher Weise eine Verschiebung der dichteren Bindung statt, ist von dem einen von uns schon früher erörtert worden ¹⁾, und es wurde damals bereits angekündigt, dass wir gemeinschaftlich Versuche begonnen hätten, um durch das Experiment die Frage zu entscheiden, bei welchem Schritt dieser Umwandlung die Verschiebung der dichteren Bindung stattfindet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 319.

Wir haben zunächst aus Glycerin durch Oxalsäure direkt dargestellten Allylalkohol in das Jodid umgewandelt (Siedep. 101°) und aus diesem durch den Oxalsäure-Allylaether (Siedep. $115^{\circ}.5$, ganzer Quecksilberfaden im Dampf) den Alkohol regeneriert. Der so dargestellte Allylalkohol (Siedep. 95° — 96° , ganzer Quecksilberfaden im Dampf) erwies sich mit dem ursprünglich dargestellten als absolut identisch. Schon danach erscheint die Annahme, bei der Bildung des Jodids aus dem Alkohol erfolge eine Umlagerung, nicht wohl zulässig; man wäre genöthigt die weitere Annahme zu machen, bei der Rückbildung des Alkohols aus dem Jodid trete auch die doppelte Bindung wieder an ihre alte Stelle.

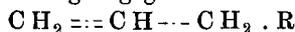
Um dann weiter die Stelle der doppelten Bindung in dem Allylalkohol, dem Allyljodid und dem Allylcyanid mit möglicher Sicherheit festzustellen, haben wir diese drei Körper einerseits mit Chromsäure und andererseits mit Salpetersäure oxydirt. Nach allen Erfahrungen, die man in neuerer Zeit über die Spaltung von Substanzen mit doppelter Kohlenstoffbindung gemacht hat, dürfen nämlich die durch diese Oxydationsmittel und namentlich die durch Salpetersäure entstehenden Produkte für mindestens ebenso charakteristisch gehalten werden als die beim Schmelzen mit Kali entstehenden Spaltungsprodukte. ¹⁾

Wenn eine Allylverbindung nach der Formel:



constituirt ist, so muss sie sowohl mit Chromsäure als mit Salpetersäure Essigsäure erzeugen; dabei muss gleichzeitig Kohlensäure gebildet werden, und aus dem Allylcyanid, wenigstens bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel, Oxalsäure.

Ist eine Allylverbindung dagegen:



so kann sie weder mit Chromsäure noch mit Salpetersäure Essigsäure liefern, sie muss vielmehr Ameisensäure (resp. Kohlensäure) und bei Anwendung von Salpetersäure Oxalsäure erzeugen. Das nach dieser Formel constituirte Allylcyanid müsste, neben Ameisensäure (resp. Kohlensäure) Malonsäure oder deren Spaltungsprodukte bilden.

Unsere Versuche haben nun zu folgenden Resultaten geführt.

Der Allylalkohol wird, wie schon Rinne und Tollens fanden ²⁾ von verdünnter Chromsäure leicht angegriffen. Schon in der Kälte macht sich der Geruch von Acrolein bemerkbar, und es entweicht Kohlensäure. Destillirt man nach einiger Zeit ab, so kann im Destillat leicht Ameisensäure nachgewiesen werden. Essigsäure wird nicht gebildet. Beim Behandeln des Allylalkohols mit Salpetersäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162. 317.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159. 110.

zeigt sich kein Geruch nach Acrolein; im Destillat ist Ameisensäure, aber keine Essigsäure; im Rückstand viel Oxalsäure.

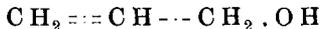
Allyljodid verhält sich ebenso. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde neben Kohlensäure Ameisensäure, aber keine Essigsäure erhalten. Auch Salpetersäure lieferte keine Essigsäure, aber wieder Ameisensäure und im Rückstand viel Oxalsäure.

Auf die Reindarstellung des Allylcyanids haben wir besondere Sorgfalt verwendet. Reines Allyljodid wurde mit reinem Cyankalium behandelt, das Produkt sorgfältig rectificirt und nur der bei 115° — 117° siedende Theil der Oxydation unterworfen. Zum Ueberfluss haben wir uns durch die Analyse von der Reinheit dieses Allylcyanids überzeugt. (0.328 gr. geben 0.8593 gr. CO_2 und 0.2245 gr. H_2O ; dies entspricht: 71.45 pCt. C und 7.60 pCt. H; die Formel verlangt: 71.64 pCt. C und 7.46 pCt. H.)

Wird Allylcyanid mit Chromsäure oxydirt, so tritt sofort der Geruch nach Essigsäure auf, und das Destillat besteht aus fast reiner Essigsäure. Ein aus diesem Destillat dargestelltes Silbersalz zeigte völlig das Aussehen des essigsäuren Silbers; es gab bei einer Bestimmung 64.54 bei einer anderen 64.62 pCt. Silber; essigsäures Silber verlangt 64.67 pCt.

Von Salpetersäure wird das Allylcyanid schon in der Kälte leicht angegriffen. Nach dem Abdestilliren blieb im Rückstand Oxalsäure. Das Destillat wurde mit Kali neutralisirt, eingedampft, mit absolutem Alkohol extrahirt und aus dem in Alkohol löslichen Kalisalz das Silbersalz dargestellt. Es enthielt 64.50 pCt. Silber, war also ebenfalls essigsäures Silber.

Diese Versuche bestätigen von Neuem die Ansicht, dass der Allylalkohol nach der Formel:



constituirt ist. Sie zeigen, dass das Allyljodid in seiner Struktur dem Allylalkohol entspricht:



Sie lehren aber weiter, dass das Allylcyanid die doppelte Bindung zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen enthält, dass es eine dem Crotonaldehyd und der Crotonsäure entsprechende Struktur besitzt, und dass es also das wahre Nitril der Crotonsäure ist:



Die Annahme, das Cyanid entspreche in seiner Struktur dem Allylalkohol und dem Allyljodid, und es werde bei Einwirkung von Oxydationsmitteln zunächst in Crotonsäure übergeführt, die erst später der Oxydation unterliege, ist nicht wohl zulässig, da das Cyanid, wie oben angegeben, sehr leicht Oxydation erleidet, während die Crotonsäure

nur sehr schwer oxydirt wird.¹⁾ Man darf es also wohl als feststehend betrachten, dass bei der Umwandlung des Allylkohols in Crotonsäure eine Verschiebung der dichteren Bindung dann stattfindet, wenn man aus dem Jodid in das Cyanid übergeht.

Wir leisten darauf Verzicht, ausführliche Betrachtungen über diese Frage anzustellen, wie diese Umlagerung vielleicht gedeutet werden kann. Wer sich je mit derartigen Spekulationen beschäftigt hat, weiss, dass es bei einiger Phantasie leicht ist, selbst für noch wenig erforschte Vorgänge mehr oder weniger plausible Vorstellungen zu ersinnen; aber da in neuester Zeit die Veröffentlichung von thatsächlich noch nicht begründeten Betrachtungen nur allzu beliebt geworden ist, so ziehen wir unsererseits Enthaltensamkeit vor.

117. A. Rinne: Ueber eine Verbindung von Allylcyanid mit Aethylalkohol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut in Bonn.)

(Eingegangen am 19. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich habe schon früher in Gemeinschaft mit Tollens mitgetheilt, dass bei der Darstellung des Allylcyanids Allylkohol als Verdünnungsmittel vermieden werden muss, weil dadurch eine Verbindung von Allylcyanid mit Allylkohol erhalten wird, die nach unseren Analysen nach der Formel: $C_4 H_5 N$, $3 C_3 H_6 O$ zusammengesetzt zu sein scheint. Ich habe inzwischen versucht mich des Aethylalkohols als Verdünnungsmittels zu bedienen, aber der Versuch lehrte, dass auch in diesem Falle eine Verbindung von Allylcyanid mit Alkohol gebildet wird. 130. Gr. Allyljodid wurden mit Cyankalium und überschüssigem Alkohol 10 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Bei der nacher vorgenommenen Destillation wurde keine Spur von Allylcyanid erhalten, die Hauptmenge des Produktes destillirte vielmehr zwischen 170° und 180° und zeigte bei der Rektifikation einen constanten Siedepunkt bei 173° — 174° .

Die Analyse dieser Flüssigkeit führte zu folgenden Zahlen:

	1.	2.	3
C	63.58	63.55	—
H	9.87	9.99	—
N	—	—	12.22
O	—	—	—

Die Formel $C_4 H_5 N$, $C_2 H_6 O$ verlangt: C = 63.71 pCt. H = 9.73 pCt. und N = 12.39 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 315.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 105 und Zeitschr. f. Chem. 1870. 401.