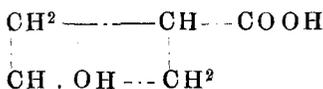


eine der von Limpricht¹⁾ für die Brenzschleimsäure vorgeschlagenen analoge Lagerung besitzen, folglich ihre Structur durch



ausgedrückt werden²⁾. Will man diese etwas ungewöhnliche Lagerung nicht zugestehen, muss man den Sauerstoff ketonartig gebunden annehmen und kommt so zu einer Homologen der Brenztraubensäure, denn eine nicht der aromatischen Reihe angehörige Säure, welche unzersetzt bei 250—260⁰ destillirt, kann wohl nicht zugleich Carboxyl und Hydroxyl enthalten, und bei Existenz von aethylenoxydartig gebundenem Sauerstoff müsste sie sich energisch mit Salzsäure verbinden.

Göttingen, Agric.-chem. Laboratorium.

398. B. Aronheim: Ueber das Vorkommen von Allylkohol unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes.

(Eingegangen am 17. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

Dem rohen Holzgeist haftet gewöhnlich ein sehr penetranter Geruch nach ungesättigten Verbindungen hartnäckig an, und dieser lässt sich durch eine wiederholte Fractionirung nur mühsam in die letszt-siedenden Antheile concentriren. Nachdem der Methylalkohol abdestillirt ist, sammelt sich in der nachdestillirenden wässrigen Flüssigkeit diese Verbindung und tritt, wie die Bromadditionsfähigkeit anzeigt, vorzüglich in den Antheilen auf, die ein specif. Gewicht von 76—78⁰ Tralles zeigen. Destillirt man dieses Produkt wiederholt über Aetzkalk ab (nachdem man es längere Zeit mit demselben in Berührung gelassen), so erhält man ein bei 88—89⁰ siedendes farbloses Liquidum, das man schon am Geruch als Allylkohol erkennt. Dasselbe durfte ich trotz der Abweichung der Siedepunktsangaben anfangs für reinen Allylkohol halten, da es diesen Siedepunkt beim Fractioniren nicht mehr änderte, und seine Derivate mit denen des Allylkohols in allen Eigenschaften übereinstimmten. Es stellte sich jedoch bei den später angestellten Elementaranalysen heraus, dass dieser mit ungefähr einem Molekül Wasser siedende Allylkohol nach völligem Entwässern, was nur sehr schwierig im Grossen gelingt, bei 96—97⁰ siedet und also in allen Eigenschaften mit den Angaben von B. Tollens über die Eigenschaften des reinen Allylkohols übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte II, 211.

²⁾ Von Limpricht und Delbrück (Ann. d. Chem. u. Pharm. 165, 277) ist ebenfalls eine Säure C⁵ H⁸ O³ erhalten worden.

Derselbe macht auch ¹⁾, wie ich erwähnen muss, die hier bestätigte frappirende Angabe, dass der Siedepunkt des reinen Allylkohols von 97° durch Wasserzusatz auf 88–89° herabsinkt. Von den Derivaten des Allylkohols will ich zunächst das Bibromhydrin erwähnen, das, durch directes Bromiren mit Capillarheber dargestellt, bei 217° siedet und folgende Zahlen giebt, die seine Reinheit bekunden. Angewandt 0.6730 Gr. Subst., gefunden 1.1658 Gr. Ag Br = 73.74 pCt. Brom. Die Formel C³ H⁶ OBr² verlangt 73.39 pCt. Brom.

Das mit Jodphosphor aus dem Allylkohol erhaltene Allyljodid siedet bei 101° C., und dessen Quecksilberverbindung schmilzt bei 135° C.

Alle diese Verbindungen sind so charakteristisch, und die Eigenschaften des so erhaltenen Allylkohols stimmen so völlig mit den Angaben von Tollens überein, dass ein Zweifel über die Natur dieses Alkohols nicht mehr auftauchen kann.

Chem. Laborat. d. Polytechn. Carlsruhe.

399. J. van 't Hoff: Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure.

(Eingegangen am 19. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Ueber diese Säure und Abkömmlinge liegen bis jetzt nur einige Angaben vor von Hugo Müller, Kolbe, Mewes, Wheeler und Hübner, da sie meistens nur als Zwischenstadium dient, um zur Malonsäure zu gelangen, weil aber vor Kurzem über die Darstellung dieser letzteren Säure in Händen einiger Chemiker Schwierigkeit entstanden ist, so habe ich mir die Cyanessigsäure erwählt, um ihre Darstellung und Eigenschaften, sodann ihre Ueberführung in Malonsäure etwas näher zu studiren. Die Säure wurde aus Chloressigäther erhalten, und zwar bei Berücksichtigung von einigen Bedingungen in fast quantitativer Menge.

Verhalten der Cyanessigsäure bei Erwärmung. Fast reine, nur etwas gelb gefärbte krystallisirte Cyanessigsäure, deren Stickstoffgehalt (15.9 pCt.) der geforderten Zahl (16.4 pCt.) ziemlich nahe kommt, entwickelt, nach Schmelzung gegen 80°, bei 165° Kohlensäure, während eine Flüssigkeit überdestillirt, die hauptsächlich aus Acetonitril besteht. Der zwischen 70° und 90° übergehende Theil erhält zwar etwas zu wenig Stickstoff (32.9 pCt.), giebt aber mit Kali unter Ammoniakentwicklung Essigsäure, die durch das Silbersalz bestimmt wurde.

Gefunden 64.41 pCt.; gefordert 64.45 pCt.

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 158, S. 104.