

in dem ein ziemlich starker Druck erzeugt wird, müssen natürlich alle Verbindungen sehr dicht sein.

Die Vortheile dieses Apparates bestehen darin, dass er ziemlich genau die fabrikmässige Darstellung der Soda abspiegelt; dabei lässt er sich leicht in jedem Laboratorium, ohne besonderen oder kostspieligen Apparat zusammenstellen.

New-York City, Mai 1877.

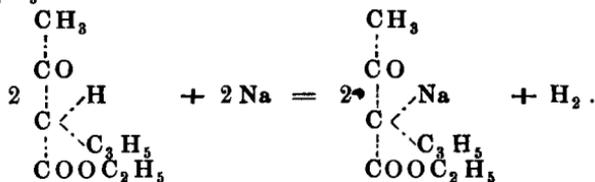
490. Carl Wolff: Ueber Diallylacetessigester und seine Derivate.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.)

(Eingegangen am 13. November.)

Gegen Ende des Sommersemesters 1876 legte ich eine Arbeit unter obigem Titel der philosophischen Facultät hiesiger Universität vor, deren Inhalt jedoch noch nicht in einer chemischen Zeitschrift publicirt wurde, da ich denselben durch Untersuchung der Oxydationsprodukte der von mir dargestellten Diallylessigsäure vervollständigen wollte. Die Arbeit zieht sich dadurch etwas in die Länge, dass auch die Wirkung oxydirender Mittel auf Tricarallylsäure mit in Betracht gezogen werden muss. Wenn ich in Folgendem den Inhalt meiner Dissertation ohne den bezeichneten Abschluss mittheile, so geschieht dies namentlich mit Rücksicht auf neuere Veröffentlichungen über Acetessigestersynthesen in den Comptes rendus und namentlich einer solchen Rebouls (C. r. 84, 1233), welche den von mir auf Veranlassung von Herrn Professor Wislicenus schon früher bearbeiteten Gegenstand insofern betrifft, als sie bezügliche Mittheilungen in Aussicht stellt.

Der von Zeidler im hiesigen Laboratorium dargestellte Allylacetessigester löst ein Atom Natrium unter Wasserstoffentwicklung direct zu Natrallylacetessigester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNa} (\text{C}_3 \text{H}_5) \text{COOC}_2\text{H}_5$ auf:

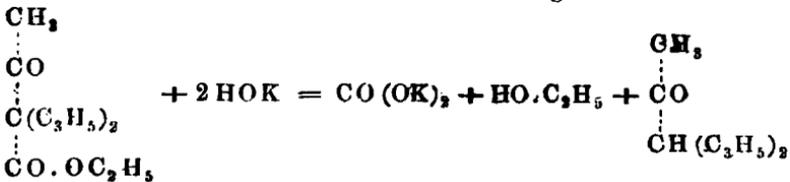


Versetzt man das Produkt mit Allyljodür oder Allylbromür, so scheidet sich das betreffende Haloidsalz des Natriums ab und es bildet sich Diallylacetessigester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} (\text{C}_3 \text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, welcher durch fractionirte Destillation als farbloses, zwischen 239° und 241° siedendes Oel von eigenthümlichem schwachen Geruche und

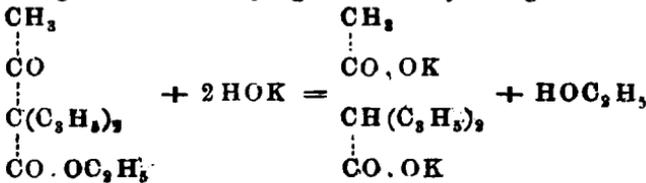
0.948 spec, Gewicht bei 25° gegen Wasser von 17.5° erhalten wird. Die Elementaranalyse ergab mit der Formel übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C ₁₂	68.57 pCt.	68.46	68.59 pCt.
H ₁₈	8.57 -	8.75	8.80
O ₃	22.86 -		
	<u>100.00 pCt.</u>		

Wie alle substituirten Acetessigester, so wird auch der Diallylacetessigester beim Erhitzen mit alkalischen Mitteln in zweierlei Weise zersetzt. Es entsteht einmal nach der Gleichung:



Diallylacetone als unangenehm riechende, farblose, zwischen 174° und 175° siedende, leichte, ölförmige Flüssigkeit, andererseits neben essigsäurem Salz dasjenige der Diallylessigsäure:



Um das Keton zu erhalten, wurde die erkältete Flüssigkeit mit Aether oftmals ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen und nach dem Entwässern der fractionirten Destillation unterworfen. Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, welche zu der erwarteten Formel des Diallylacetons führen:

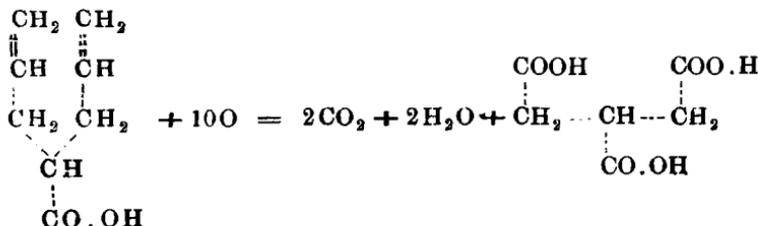
	Berechnet.	Gefunden.	
C ₉	78.26 pCt.	78.20	78.09 pCt.
H ₁₄	10.15 -	10.28	9.60 -
O	11.59 -	—	— -
	<u>100.00 pCt.</u>		

Zur Gewinnung der Säure wurde das Salzgemisch in trockenem Zustande mit mässig verdünnter Schwefelsäure zersetzt; sie schied sich als ölige Flüssigkeit ab, welche in reinem Zustande zwischen 221° und 222° siedet und bei 25° 0.9495 specifisches Gewicht hat. Die Elementaranalyse ergab sehr gut zur Formel stimmende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.			
C ₈	68.57 pCt.	68.42	68.03	68.44	68.51 pCt.
H ₁₂	8.57 -	—	8.40	8.86	8.38 -
O ₂	22.86 -	—	—	—	— -

Das Kaliumsalz ist höchst zerfliesslich, das Bariumsalz reicht löslich und amorph. Das Calciumsalz hat die Formel $(C_8 H_{11} O_2)_2 Ca + 2 H_2 O$, krystallisirt in Blättchen und ist in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Dem fast unlöslichen Silbersalz kommt die Formel $C_8 H_{11} O_2 Ag$ zu. Es krystallisirt in glänzenden, ziemlich lichtbeständigen Schüppchen.

Da Fr. Zoidler aus Allylessigsäure durch Oxydation Bernsteinsäure erhielt, so lässt sich die Diallylessigsäure möglicherweise zu Tricarallylsäure oxydiren:



Ich habe bis jetzt nur die Einwirkung des Kaliumpermanganates vollkommen durchgeführt und dabei als einzige Oxydationsprodukte Kohlensäure und Oxalsäure gefunden. Gegenwärtig mit der Einwirkung gelinder wirkender Mittel und mit der Oxydation der Tricarallylsäure selbst beschäftigt, behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

491. M. Reimann: Die Rolle der Schwefelmilch in der Färberei. (Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser)

Vor Jahren wies ich nach, dass die Fähigkeit poröser Körper, Farbstoffe anzuziehen für die Färberei von Wichtigkeit ist, sobald der poröse Körper nur eine weisse, resp. helle Farbe hat. Ich zeigte, dass gefällte Kieselsäure, in einem Faserstoffe niedergeschlagen, welcher substantive Farbstoffe, beispielsweise Anilinfarben, nicht anzuziehen vermag, dieselben sofort zur Aufnahme dieser Pigmente befähigt. Gerade die Kieselsäure hat seitdem in der Baumwollenfärberei zur Fixirung substantiver Farbstoffe (Anilinfarben) praktische Anwendung gefunden. Selbst geätztes Glas, ja sogar mattgeschliffene Glasplatten sind, wie ich damals nachwies, im Stande, substantive Farbstoffe, als deren Typus Anilinfarben gelten können, anzuziehen und dauernd festzuhalten.

Die Verwendung des Anilingrüns in der Wollenfärberei stiess bekanntlich auf Schwierigkeiten, weil der beispiellos lösliche Farbstoff sich auf der Wolle ohne Weiteres nicht fixirt; ganz abweichend von allen andern Anilinfarbstoffen, welche mit Begierde von der Wollenfaser aufgenommen werden. Man half sich zuerst damit, den grünen Farbstoff durch Zusatz von Alkalien in der Flotte in feinsten Form