

Das erhaltene gelbliche Oel wird zunächst zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann mit Ligroin extrahirt, und die so gewonnene Flüssigkeit mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol gefällt. Die rohe Pikrinsäureverbindung, von der etwa 10 pCt. des angewendeten Indigos erhalten werden, liefert nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, bei der Destillation mit Ammoniak ein Gemenge von Indol und Skatol. Destillirt man dagegen diese Verbindung mit mässig concentrirter Natronlauge, so wird das Indol zerstört, und man erhält ein Produkt, welches bei 70° schmilzt und nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 93—94° annimmt.

Die Substanz giebt in wässriger Lösung mit salpetriger Säure eine weissliche Trübung, färbt einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspahn nicht roth und verhält sich daher ganz so wie Skatol. Mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht entsteht eine violette Lösung, aus der nach dem Kochen Alkalien-Flocken ausfallen, welche wahrscheinlich einem Condensationsprodukt angehören. Indol verhält sich übrigens ganz ähnlich.

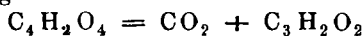
Der einzige Unterschied, den ich zwischen dem Verhalten des Indigskatols und den Angaben über das Eiweisskatol gefunden, ist der vollständige Mangel eines fäkalartigen Geruches; das Indigskatol riecht rein stechend, und es ist daher zu vermuthen, dass das Eiweisskatol seinen unangenehmen Geruch nur anhaftenden Beimengungen verdankt. Die Ausbeute betrug 0.3 pCt. des angewendeten Indigos.

Herrn Dr. P. Friedländer, welcher mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

554. E. Bandrowski: Ueber das Kaliumpropargylat $C_3KHO_2 + H_2O$.

[Aus den Sitzungsberichten der K. K. Krakauer Akademie der Wissenschaften.
(Eingegangen am 17. Dezember.)

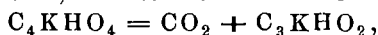
In meiner vorigen Mittheilung erwähnte ich zuletzt, dass die Acetylen-dicarbonensäure beim Erwärmen in wässriger Lösung zersetzt wird. Neben Kohlensäureanhydrid erhält man eine stark saure, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche beim langen Stehen über Schwefelsäure eine krystallinische, bei 154° schmelzende, leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz zurücklässt. Quantitative Bestimmungen ergaben für Kohlensäureanhydrid Zahlen, welche von der nach der Gleichung:



geforderten um durchschnittlich 2.5 pCt. zu wenig differirten.

Dadurch gewann die Zersetzung an Interesse, denn es konnte dabei noch die unbekannte Propargylsäure entstanden sein.

Da jedoch die Bearbeitung der rückständigen Lösung auf manche Schwierigkeiten stieß, so versuchte ich dasselbe Ziel auf einem andern Wege zu erreichen. Anstatt an freier Säure versuchte ich die Zersetzungsreaktion an dem leicht chemisch rein herzustellenden sauren Kalisalz der Acetylendicarbonsäure zu studiren. — Dasselbe zersetzt sich in wässriger Lösung schon beim Erwärmen im Wasserbade. Es entweicht neben kleinen Mengen von Acetylen (das Gas gab einen braunrothen Niederschlag mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, einen hellgrauen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung; die Niederschläge explodirten beim Schlag und Erhitzen) nur Kohlensäureanhydrid — welches quantitativ bestimmt werden konnte. In zwei Analysen bekam ich 27.25 und 27.40 pCt. vom Gewichte des zersetzten Kaliumsalses, so dass auch hier die Gleichung:



welche 28.95 pCt. Kohlensäure verlangt — die Zersetzung am besten abgiebt.

Das Ende der Reaktion wurde am Neutralwerden der Lösung erkannt; bei Kohlensäurebestimmungen wurde die Lösung mit einem Tropfen Lackmustinktur versetzt, wonach bei beginnender Blaufärbung das Erwärmen eingestellt wurde.

Die Lösungen wurden im Exsiccator über Schwefelsäure langsam abgedampft. Es schieden sich nach einigen Tagen schöne Krystalle ab, die von der Mutterlauge getrennt und besonders untersucht wurden.

Die Krystalle sind gut ausgebildet und bilden spitze Säulen wahrscheinlich des 1—3axigen Systems, sind durchsichtig und glänzend, lösen sich sehr leicht in Wasser; über Schwefelsäure getrocknet verlieren sie an Gewicht. Im Trockenschrank verpuffen sie bei 105°, wobei eine voluminöse, graue, zunderartige Masse zurückbleibt. In wässrigen Lösungen bewirkt: ammoniakalisches Silbernitrat eine seidenartig glänzende, schuppig krystallinische Fällung, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erhält man einen zeisiggrünen Niederschlag; beide Niederschläge zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosion.

Es folgen die analytischen Belege:

I. Ueber Schwefelsäure verlor das Salz 13.98 pCt an Gewicht entsprechend der Formel $C_3KHO_2 + H_2O$, welche verlangt 14.29 pCt. Wasser.

II. Verbrennung des entwässerten Salzes:

	Gefunden		Berechnet für C_3KHO_2
C	33.22	32.76	33.23 pCt.
H	0.94	0.92	0.92 -
K	30.35	36.19	36.13 -

Diese Zahlen erweisen zur Genüge, dass ich das Kaliumsalz der Propargylsäure unter der Hand hatte, welches Ergebniss mit dem ganzen Verhalten des Salzes in Einklang steht.

Selbstverständlich bin ich bemüht aus dem Kaliumsalz eine grössere Menge der Propargylsäure zu gewinnen, über deren Eigenschaften ich in Kurzem Weiteres referiren zu können hoffe.

In der Mutterlauge von der ersten Ausscheidung setzten sich beim weitem Abdampfen nochmals Krystalle ab, doch von etwas anderm Aussehen. Neben den für Kaliumpropargylat charakteristischen Formen waren auch glänzende Blättchen vorhanden und die Analyse ergab auch einen Mindergehalt an Kohlenstoff neben einem Mehrgehalt an Wasserstoff und Kalium; ihre Lösungen reagirten schwach alkalisch.

Diese Thatsachen scheinen zu erweisen, dass die Zersetzung des sauren Kalisalzes C_4KHO_4 nur zum grössten Theile nach obiger Gleichung verläuft, dass auch eine Nebenreaktion sich einstellt, welche vielleicht die Acetylenausscheidung bedingt. Darüber sind weitere Versuche nöthig.

Krakau, analytisches Laboratorium der K. K. höhern Staatsgewerbeschule, Dezember 1880.

555. J. Gustav Schmidt: Ueber die Einwirkung von Aldehyd auf Furfurol.

Versetzt man eine Lösung von 1 Th. Furfurol und 2 Th. Aldehyd oder Paraldehyd in 100 Th. Wasser mit 5 Th. 10 procentiger Natronlauge, so tritt beim Erwärmen auf $40-45^{\circ}$ eine milchige Trübung ein. Beim weitem Erhitzen auf $50-60^{\circ}$ scheidet sich ein gelbgefärbtes Oel aus der Flüssigkeit in feinen Tropfen aus, das sich nach und nach dunkler färbt und zuletzt in eine braune, dickflüssige Masse übergeht. Wird nun im Moment, wo diese Braunfärbung eintreten will, die Natronlauge durch Schwefelsäure oder besser Weinsäure neutralisirt, so scheidet sich das Oel in reichlicher Menge aus, ohne sich jedoch zu grösseren Tropfen zu vereinigen. Die so erhaltene Emulsion, die neutral oder schwach sauer reagiren muss, der Destillation unterworfen, giebt ein milchig getrübetes, weisses Destillat, in dem sich häufig lange, weisse Nadeln ausscheiden. Um diese in grösserer Menge zu gewinnen, wird die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, dieser verdunstet und das zurückbleibende braune Oel der fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst geht unveränderter Aldehyd über, dann Furfurol und etwas Wasser. Ist das Thermometer bis 210° gestiegen, so lässt man das zurückbleibende braune Oel erkalten, wobei es, besonders beim Umschütteln oder Berühren mit einem Glasstabe,