

Schwefelsäure. Die vom Benzin getrennte Sulfatlösung wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit 10 ccm Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wird im Probircylinder abgekocht und der Rückstand mit Ueberchlorsäurelösung gekocht, oder auch, wo dieselbe nicht zur Verfügung steht, mit wenig Wasser, 3—4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, eine ganz minimale Quantität chlorsauren Kaliums hinzugefügt und längere Zeit gekocht.

In beiden Fällen tritt die schöne fuchsinähnliche, intensive Färbung auf, die das Asspidospermin mit obengenannten Reagentien giebt, und kann das spektroskopische Verhalten zu weiterer Bestätigung dienen.

Mannheim, Ch. Fabr. Lindenhof.

### 63. Emil Erlenmeyer: Verhalten der Glycerinsäure und der Weinsäure gegen wasserentziehende Substanzen.

(Eingegangen am 14. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

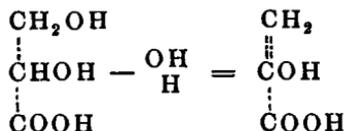
Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> habe ich die Annahme gemacht, dass alle secundären Alkohole, in welchen die 2 Affinitäten des Radicals  $\overset{\text{II}}{\text{CHOH}}$  durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms (durch doppelte Bildung) gesättigt sind, im Momente ihres Entstehens in Aldehyde, und dass ebenso alle tertiären Alkohole, in welchen 2 Affinitäten des Radicals  $\overset{\text{III}}{\text{COH}}$  durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in Ketone übergehen. Und ich habe mit dieser Annahme die Bildung von Aldehyden aus Glycolen, von Acroleïn aus Glycerin unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen, ferner die Bildung von Aceton aus Brom- und aus Chlorpropylen beim Erhitzen mit Wasser und überhaupt alle Aldehyd- und Ketonbildung bei Reaktionen, bei welchen man die Entstehung von secundären resp. tertiären Alkoholen von der angegebenen resp. Constitution erwarten sollte, zu erklären versucht.

Um nun zu prüfen, ob sich derartige Umlagerungen auch bei den carboxylirten Alkoholen wiederholen, habe ich zunächst Glycerinsäure und Weinsäure, statt wie früher <sup>2)</sup> mit verdünnter Schwefelsäure, jetzt mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt, das bekanntlich zuerst Redtenbacher und nach ihm andere Forscher mit Vortheil zur Darstellung von Acroleïn aus Glycerin anwendeten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 809.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. der bayr. Akad. der Wiss. 1877. 323.

Ich dachte mir, die Glycerinsäure könne in folgender Weise Wasserbestandtheile verlieren:



und die entstandene  $\alpha$ -Hydroxyacrylsäure würde sich dann in Pyrotraubensäure  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$  umlagern.

In gleicher Weise hielt ich es für möglich, dass aus Weinsäure unter Wasserverlust zunächst Hydroxyfumarsäure entstehe, die dann ähnlich, wie ich es l. c. bei der Fumarsäure beobachtet habe, Kohlendioxyd abspalten und in  $\alpha$ -Hydroxyacrylsäure resp. Pyrotraubensäure übergehen würde<sup>1)</sup>.

Wiewohl ich mich durch Versuche mit mehreren anderen Säuren von verschiedener Constitution überzeugt hatte, dass das saure schwefelsaure Kali auch Kohlendioxyd-*abspaltend* wirkt, so hielt ich es doch für weniger wahrscheinlich, dass es auch aus der Weinsäure eher Kohlensäure als Wasser ausscheiden und zunächst Glycerinsäure bilden würde. Trotzdem aber habe ich Versuche ins Werk gesetzt, welche möglicherweise die Frage entscheiden werden, ob durch das Sulfat zuerst Wasser oder zuerst Kohlendioxyd aus der Weinsäure ausgetrieben wird.

Bei der Reaktion des sauren schwefelsauren Kalis auf Glycerinsäure habe ich nun in der That eine sehr reiche Ausbeute an Pyrotraubensäure erhalten. Und als ich dieses Resultat Hrn. Dr. Böttinger mitgeteilt hatte, führte er sofort den Versuch mit Weinsäure aus und war hoch erfreut über die, wie er sagt, quantitative Ausbeute an Pyrotraubensäure. Ich habe bei meinen Versuchen aus der Weinsäure mit leichter Mühe zwischen 50 und 60 pCt. der theoretischen Menge von Pyrotraubensäure bekommen.

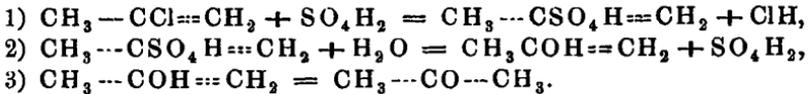
Es ist hiernach keine Frage, dass die Pyrotraubensäurebildung sowohl aus der Glycerinsäure, als auch aus der Weinsäure beim Destilliren mit saurem schwefelsauren Kali weit sicherer und glatter von Statten geht, als nach den Erfahrungen früherer Eorscher beim Destilliren dieser Säuren für sich. Und es scheint, dass die Wirkung wasserentziehender Substanzen bei mehrfach hydroxylyrten Säuren eine ganz analoge ist, wie bei mehrsaurigen Alkoholen, und dass auch dort wie hier dieselbe Regel gilt bezüglich der Wanderung des Hydroxylwasserstoffs des Carbinolradicals an das benachbarte doppeltgebundene Kohlenstoffatom.

<sup>1)</sup> Die Hydroxyfumarsäure könnte sich freilich auch erst umlagern in eine Oxybernsteinsäure,  $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{COOH}$ , und diese dann durch Abgabe von Kohlensäure direkt in Pyrotraubensäure übergehen.

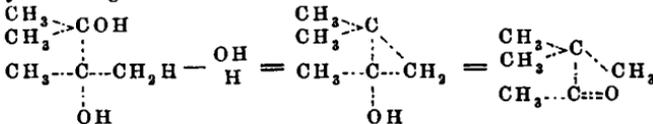
Doch reichen die relativ wenigen bis jetzt bekannten Beobachtungen bei Alkoholen und besonders bei Säuren noch nicht aus, um die Allgemeingültigkeit meiner Annahme zu beweisen. Ich beabsichtige daher noch verschiedene Glycole<sup>1)</sup> und mehrsaurige Alkohole, wie Erythrit, Mannit, Dulcit, Zuckerarten u. s. w., sowie die davon abstammenden Säuren Erythritsäure, Mannitsäure, Gluconsäure, Lactonsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, dann Citronensäure, Aepfelsäure, Chinasäure, aromatische Hydroxysäuren u. s. w. auf ihr Verhalten zu saurem schwefelsauren Kali und anderen wasserentziehenden Substanzen zu untersuchen und untersuchen zu lassen.

Hieran anschliessend sei noch bemerkt, dass nach vorläufigen Versuchen Glycerinmonochlorhydrin beim Erhitzen mit saurem schwefelsauren Kali Monochloraceton zu liefern scheint.

Auch möchte ich darauf hinweisen, dass die Oppenheimer'sche Reaktion — Lösen von Monochlorpropylen in concentrirter Schwefelsäure und Destillation mit Wasser — ihre einfachste Erklärung in folgenden Gleichungen findet:

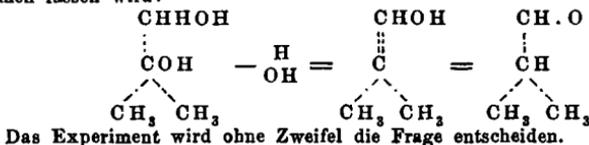


<sup>1)</sup> Ich halte es für möglich, dass sich aus Isobutenglycol durch wasserentziehende Mittel neben Isobutylaldehyd auch Methyläthylketon bilden kann; denn ich denke mir, dass das Pinakon, das ja nichts anderes ist, als dimethylirter Isobutenglycol in folgender Weise in Pinakolin verwandelt wird:



d. h. ich nehme an, dass an der unter dem Einfluss verdünnter Säure erfolgenden Wasserabspaltung ein Methyl derart participirt, wie es aus obiger Formel ersichtlich ist, und so ein tertiärer Alkohol entsteht, in welchem 2 Affinitäten des Carbinolradicals COH durch zwei Affinitäten von zwei miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen gesättigt sind, und ich glaube, dass auch ein solcher tertiärer Alkohol nicht existenzfähig ist, sondern sich im Moment seines Entstehens unter Wanderung des Hydroxylwasserstoffs wie in der letzten Formel gezeigt ist, in Keton umsetzt.

Denkt man sich nun 2 von den 3 Methylgruppen an dem einen Kohlenstoffatom des Pinakolins durch 2 Wasserstoffatome ersetzt, so hat man Methyläthylketon, dessen Entstehung aus Isobutenglycol in analoger Weise vor sich gehen könnte, wie die des Pinakolins aus dem Pinakon. Freilich ist eher zu erwarten, dass hier die durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion die eben erwähnte kaum aufkommen lassen wird:



Und in ganz analoger Weise lässt sich die Bildung von Monochloraceton aus Dichlorglycid, welche Henry<sup>1)</sup> mit Hülfe der Oppenheimer'schen Reaktion bewerkstelligt hat, demonstrieren.

Aus sogenanntem  $\alpha$ -Chlorstyrol bildet sich schon beim Erhitzen mit Wasser Acetophenon, während  $\beta$ -Bromstyrol unter diesen Umständen in Phenyläthylaldehyd übergeführt wird. Man sieht leicht, dass in allen diesen Fällen die Wanderung des Hydroxylwasserstoffs an das doppelt gebundene Kohlenstoffatom stattfindet.

München, den 12. Februar 1881.

#### 64. Magnus Böslcr: Ueber Cuminoïn und Anisoïn.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich seiner Arbeit über das Furfuröl äusserte Emil Fischer die Ansicht, dass die früher nur beim Bittermandelöl untersuchte Benzoïnbildung eine allgemeine Reaction der Aldehyde zu sein scheint. Auf Veranlassung desselben habe ich zunächst zwei aromatische Aldehyde: Cuminol und Anisaldehyd in dieser Beziehung untersucht, und dabei in der That zwei dem Benzoïn analoge Körper erhalten, die als Cuminoïn und Anisoïn bezeichnet werden können. — Die Bildung dieser Produkte erfolgt unter ähnlichen Bedingungen, indessen viel langsamer und schwieriger, wie die des Benzoïns, beim Kochen der Aldehyde in alkoholischer Lösung mit Cyankalium. Die Ausbeute ist wesentlich bedingt durch die Concentration der Lösungen und die Menge des angewandten Cyankaliums.

#### Cuminoïn.

Unter diesem Namen hat A. Raab<sup>2)</sup> vor einigen Jahren einen Körper vom Schmelzpunkt 138° beschrieben, welchen er durch Oxydation des von ihm dargestellten Hydrocuminoïns erhalten hat. Die zum Belege der Formel beigefügte Analyse, welche zwar mit der dort gegebenen Berechnung genau übereinstimmt, ist jedoch werthlos, weil die Berechnung selbst für den Kohlenstoffgehalt irrthümlich um 5 pCt. zu niedrig ist. —

Denselben Körper durch Einwirkung von Cyankalium auf Cuminol zu erhalten, ist Herrn Raab nicht gelungen. Das von mir durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 190.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 55.