

Ein Blick auf die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ macht es nicht gerade wahrscheinlich, dass der Körper ein Anthrachinon ist, da in einem solchen die 20 Wasserstoffatome keinen Platz finden. Auch wenn man die Verbindung vom Naphtalin ableiten wollte, würde der hohe Wasserstoffgehalt die Rechnung erschweren. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dass in dem Molekül $C_{15}H_{20}O_3$ der Kern des Benzochinons mit Alkylresten vereinigt ist. Die Natur der beim Schmelzen mit Kali entstehenden Produkte scheint diese Meinung zu bestätigen. Man beobachtet dabei die Verflüchtigung ätherisch riechender Substanzen, welche wohl der Fettreihe angehören dürften. Aus der sauer gemachten Schmelze kann man mit Aether zwei Säuren isoliren, von denen die eine jedenfalls in die aliphatische Reihe gehört. Sie bildet ein in Wasser schwer lösliches Oel von dem eigenthümlich schweissartigen Geruch der Säuren mit 7—10 Kohlenstoffatomen; die andere Säure ist fest und in Wasser löslich. Phenol konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Wägt man alles Beobachtete gegen einander ab, so ergibt sich die Möglichkeit, die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ aufzulösen in den Ausdruck $C_6H_3O_3(C_9H_{17})$, d. h. die Pipitzahoinsäure könnte sich von einem Oxychinon $C_6H_4O_3$ ableiten; in diesem wäre 1 Wasserstoffatom (bei der Annahme einer Seitenkette) durch den Rest eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs ersetzt.

Freiburg i./B., den 20. Februar 1885.

Laboratorium des Prof. Baumann.

95. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber einige ungesättigte Verbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 24. Februar.)

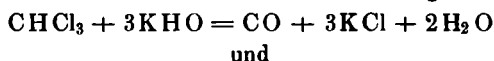
1. Allylalkohol. Würde sich der Allylalkohol $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot OH$ durch wasserentziehende Mittel ebenso zerlegen, wie die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, so konnte man hoffen das symmetrische Allylen $CH_2:C:CH_2$ leicht und in grosser Menge zu gewinnen, was bis jetzt nur schwer gelingt. Wir liessen deshalb auf Allylalkohol Phosphorsäureanhydrid einwirken, wobei eine sehr stürmische Reaktion eintrat, ohne dass dabei Allylen entwich. Um die Einwirkung zu „mässigen“, wandten wir Vitriolöl an; aber trotz guter Kühlung war die Einwirkung so heftig, dass totale Verkohlung erfolgte. Auch als wir das Vitriolöl mit der gleichen (und noch grösseren) Menge Wasser vorher

verdünnten, schwärzte sich das Gemenge. Augenscheinlich bilden sich Kondensationsprodukte; niemals beobachteten wir die Bildung eines durch Brom absorbirbaren Gases.

2. Methenyltriallyläther $C_{10}H_{16}O_3 = CH(OC_3H_5)_3$. Zur Darstellung dieses Aethers trugen wir in ein Gemisch aus 35 g Allylalkohol und 24 g Chloroform verdünnt mit dem doppelten Volumen Ligroin allmählich 16 g Natrium ein. Zuletzt wurde erwärmt und die vom Kochsalz abfiltrirte Lösung destillirt. — Der Methenyltriallyläther ist flüssig. Siedep.: 196 – 205°.

	Berechnet	Gefunden
C	65.2	65.1 pCt.
H	8.7	8.5 »

Als wir 20 g Allylalkohol mit 55 g Chloroform, 140 g Kali und 200 g Wasser erwärmten, erfolgte eine lebhaftere Einwirkung und entwich viel Kohlenoxyd. Die Lösung enthielt Ameisensäure; von dem Methenyltriäthyläther hatte sich aber keine Spur gebildet. Die Reaktion war also einfach verlaufen nach der Gleichung:



3. Crotonsäure. Wir stellten diese Säure durch Destillation der β -Oxybuttersäure dar. Um letztere Säure zu gewinnen, behandelten wir nach Wislicenus (Ann. Chem. Pharm. 149, 208) Acetylessigsäure-Aethylester mit Natriumamalgam, verwendeten aber dabei eine viel grössere Wassermenge als Wislicenus vorschreibt. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und direkt destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht sofort Crotonsäure über, diese wird dem Destillat entzogen durch Ausschütteln mit Aether. Die reine, umkrystallisirte Crotonsäure diente uns zur Darstellung einiger Salze, deren Eigenschaften aber gar nicht dem entsprechen, was Claus (Ann. Chem. Pharm. 131, 63) über diese Salze veröffentlicht hat. Augenscheinlich benutzte Claus eine nicht genügend gereinigte Säure.

Das Calciumsalz $Ca(C_4H_5O_2)_2$ krystallisirt sehr gut. Es ist wasserfrei und löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, etwas weniger in heissem. Oberhalb 220° zersetzt es sich. Gefunden $Ca = 19.0$ pCt.; ber. = 19.1 pCt.

Das Baryumsalz $Ba(C_4H_5O_2)_2$ krystallisirt ebenfalls wasserfrei in Blättchen. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol von 90 pCt., wird aber aus der wässerigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt. Gefunden = 44.5 pCt. Ba; berechnet = 44.6 pCt. Auffallenderweise erhielten wir bei einigen Darstellungen anfangs Krystalle, die nur 41.7 pCt. enthielten, während die späteren Krystallisationen den richtigen Baryumgehalt zeigten.

Crotonsäureamid. Nach Pinner (diese Berichte XVII, 2008) krystallisiert das Crotonamid in bei 149—152° schmelzenden Nadeln. Wir versuchten diesen Körper darzustellen durch Erhitzen von crotonsäurem Ammoniak (bereitet durch Fällen einer ätherischen Crotonsäurelösung mit Ammoniakgas) im Rohr, durch Behandeln von Crotonsäurechlorid mit Ammoniak und durch Erhitzen von Crotonsäure-Aethylester mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100—150°. In allen Fällen erhielten wir nur einen Syrup, der sich ziemlich leicht in Wasser löste. Wir erinnern, dass Pinner sein Crotonamid nicht aus Crotonsäure dargestellt hat.

4. Sulfobuttersäure, $C_4H_8SO_3$. Crotonsäure verbindet sich mit Alkalisulfiten zu Salzen einer Sulfobuttersäure. Man erhitzt Crotonsäure mit der wässerigen Lösung von Ammonium- oder Kaliumsulfit im Rohr auf 130°.

Das Baryumsalz, $C_4H_6SO_3 \cdot Ba + 2H_2O$, ist krystallinisch; es wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Gefunden Wasser = 9.7 und 10.6 pCt. (bei 180°), (berechnet = 10.6 pCt.) und Baryum = 45.2 und 45.3 pCt. (ber. = 45.2 pCt.).

Das Bleisalz, $C_4H_6SO_3 \cdot Pb$ wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol ölig gefällt, erstarrt aber nach einiger Zeit. Gefunden 55.9 pCt. Pb; berechnet = 55.5 pCt. Pb.

Auch Tiglinsäure und Angelikasäure verbinden sich in höherer Temperatur leicht mit Alkalisulfiten.

St. Petersburg, technologisches Institut.

96. F. Kinkelin: Ueber eine Darstellungsweise des Metanitro-zimmtaldehyds.

(Eingegangen am 24. Februar.)

G. Peine hat auf Anregung des Hrn. Prof. Tiemann (diese Ber. XVII, 2117) eine Synthese des Zimmtaldehyds beschrieben, die hoffen liess, auf gleichem Wege auch zu den Nitroderivaten dieses Aldehyds zu gelangen.

• Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Miller habe ich zunächst den Metanitrobenzaldehyd in Reaktion gezogen und ihn mit Acetaldehyd, Wasser und Natronlauge in den von obigem Herrn angegebenen Verhältnissen 8—10 Tage bei 30° sich selbst überlassen. Es resultirte ein dunkelgelbes Oel, aus welchem nur unbedeutende Mengen von Metanitrozimmtaldehyd isolirt werden konnten. Versuche