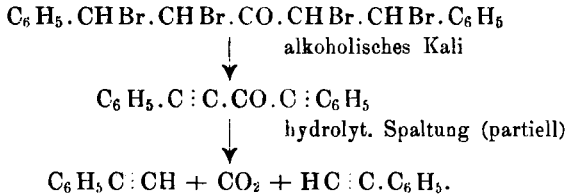


686. G. Mühlhausen: Notiz über eine neue Bildungsweise des Phenylacetylen.

(Eingegangen am 27. November 1906.)

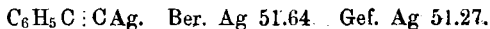
Erhitzt man Dibenzalacetontetrabromid¹⁾ mit alkoholischem Kali, so entsteht in etwa 10-procentiger Ausbeute Phenylacetylen. Der Reactionsverlauf dürfte sich in folgender Weise abspielen:



Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt. 21 g Dibenzalacetontetrabromid wurden in eine auf dem Wasserbade erhitze Auflösung von 12.7 g Kalihydrat²⁾ in 60 g absolutem Alkohol eingetragen. Sofort trat eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung noch 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde. Nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Bromkalium wurde letzteres mit Alkohol zunächst gut ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen. Es ergaben sich 17.5 g fast reines Bromkalium, das nur geringe Mengen von Kohlensäure und einem amorphen organischen Körper enthielt. Ameisensäure war nicht nachweisbar. Theoretisch hätten 18.1 g Bromkalium erhalten werden müssen, es ist also das Brom quantitativ abgespalten worden.

Die vom Bromkalium abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt. Der zunächst übergehende Alkohol enthielt namhafte Mengen Phenylacetylen sowie auch etwas Acetophenon. Das Phenylacetylen wurde aus der alkoholischen Lösung durch directe Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung gewonnen. Erhalten wurden so 1.85 g Silbersalz = ca. 1 g Phenylacetylen = ca. 10 pCt. des angewandten Dibenzalacetons.

Angewandt: 0.1859 g gut getrocknete Subst. Erhalten: 0.1266 g Chlorsilber.



Ausserdem wurde das Phenylacetylen noch durch seine orange-gelbe Kupferverbindung identificirt.

¹⁾ Claisen, diese Berichte 14, 2461 [1882].

²⁾ Das 1/2-fache der zur Abspaltung sämtlichen Broms erforderlichen Menge.

Die höher siedenden Anteile enthalten wahrscheinlich das Keton $C_8H_5C:C.CO.C:C.C_6H_5$. Sie besitzen einen sehr hohen Siedepunkt und zersetzen sich dabei theilweise unter Kohleabscheidung. Eine Carbonsäure ist in den höher siedenden Antheilen von vornherein nicht vorhanden.

Diese 1904 in Marburg ausgeführten Untersuchungen werden von anderer Seite fortgesetzt, mit Berücksichtigung einer Reihe weiterer Aldehyde, so des *p*-Oxybenzaldehyds.

Hanau a/M.

667. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Vanillin.

(Eingegangen am 27. November 1906.)

Gelegentlich eines Versuches, in Dahlien Knollen verschiedener Entwicklungsstufen neben Inulin auch Fructose nachzuweisen, waren grössere Mengen alkoholisch-ätherischer Extracte erhalten worden, die als Rückstand einen Syrup von ausgesprochenem Vanille-Aroma hinterliessen. Ein mittels heissen Lignoïns gewonnener Auszug zeigte diesen Geruch in sehr erhöhtem Maasse, blieb aber zähflüssig und wurde deshalb bei Seite gesetzt; erst anlässlich einer nach mehr als zehnjährigem Stehen zufällig vorgenommenen Revision, liess sich die Bildung sehr schöner, sternförmig geordneter Nadeln beobachten, die unschwer abgesaugt und gereinigt werden konnten und sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Lignoïn als reines Vanillin erwiesen. Die Substanz entsprach der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ (gef. 63.0 pCt. C, 5.4 pCt. H; ber. 63.2 pCt. C, 5.2 pCt. H), schmolz scharf bei 81°, gab die bekannte Blaufärbung mit Eisenchlorid und duftete intensiv nach Vanille.

Wie ich seither fand (beim Nachlesen von Liebig's erster Arbeit in dem Bande 24 der »Annales de Chimie« von 1823, den mir Hr. Geheimrath Prof. Dr. J. Volhard zu leihen so gütig war), hat Payen schon 1823 bemerkt, dass aus Dablien-Knollen »un arome analogue à celui de la vanille« zu erhalten ist; eine ganz kurze Notiz hierüber steht in jenem Bande 24 auf S. 209; weiter verfolgt hat aber, so viel mir bekannt ist, Payen diese Beobachtung nicht.
