

sind einige Versuche zusammengestellt, welche den Einfluss eines nahezu constanten und eines mit der Zeit zunehmenden Kohlensäuregehalts der Zimmerluft deutlich hervortreten lassen. Sämmtliche Versuche wurden bei geschlossenen Fenstern und mit Vermeidung von unnöthigem Verkehr im Zimmer angestellt; der Unterschied bestand darin, dass bei den Versuchen 3 und 4 die ganze Versuchszeit hindurch Spirituslampen im Zimmer brannten, ohne unter einem Abzugs-Kamine zu stehen, ihre Kohlensäure also frei in das Zimmer ergossen.

Während also bei den Versuchen vom 4. und 7. Oct., wo Veränderungen der Zimmerluft thunlichst vermieden waren, die abströmende Luft nahezu dieselben Resultate gab, wie die einströmende, war dies bei den Versuchen vom 31. Oct. und 2. Nov., wo die im Zimmer brennenden Flammen eine allmähliche Vermehrung des Kohlensäuregehalts der Zimmerluft bewirkten, bei weitem nicht mehr in demselben Grade der Fall; während dort auf die abströmende Luft ein Ueberschuss von 0,008 bis 0,013 Kohlensäure per Cub.-Met. kam, lag der Ueberschuss von 0,049 bis 0,077 Grad hier auf der Seite der einströmenden Luft, wie bei der Kohlensäure-Zunahme der Zimmerluft zu erwarten.

In den bisherigen Publicationen v. Pettenkofer's über seinen Respirationsapparat vermisste ich einen Hinweis auf die besprochene Fehlerquelle. Man hatte aber auch in München weniger Veranlassung als in Weende, aufmerksam darauf zu werden, weil der Münchener Respirationskasten (12 Cub.-Met.) um  $\frac{1}{3}$  kleiner ist als der Weender (17 $\frac{1}{2}$  Cub.-Met.).

Bei neuen Anlagen wird man den angeregten Uebelstand zum grössten Theil wenigstens dadurch beseitigen können, dass man den Respirationskasten und die Untersuchungs-Apparate in getreunten Räumen aufstellt.

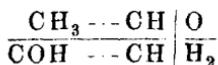
Weende, 16. April 1870.

## 121. Hugo Schiff: Zur Synthese der Zimmtsäure.

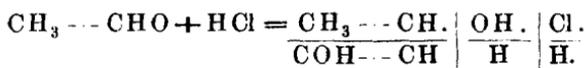
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folge der in diesen Berichten gemachten Mittheilungen von Krämer und Pinner und von Kekulé (1870, pag. 76 u. 135) hat Amato in meinem Laboratorium die Versuche wiederholt, welche er früher in Gemeinschaft mit Paterno im Palermitaner Laboratorium angestellt hatte. Es stellte sich dabei in der That heraus, dass von Salzsäure und Phosphoroxchlorid befreites Aethylenchlorür selbst bei 150° nicht auf Aldehyd einwirkt, dass sich unter diesen Verhältnissen kein Crotonaldehyd bildet und das Aethy-

lidenchlorür vollständig wiedergewonnen werden kann. Der unter Einwirkung einer geringen Menge Salzsäure entstehende Crotonaldehyd bildet sich also durch Condensation zweier Aldehydmolecüle. Die Formel

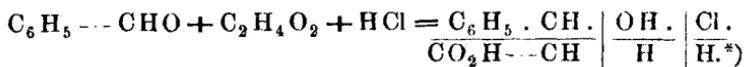


giebt uns keinen Aufschluss über die Fermentfunktion der Salzsäure; man sieht nicht wohl ein, was eigentlich die Wasserbildung bewirkt und warum die gleiche Umsetzung nicht auch auf der anderen Seite erfolgt. Ich fasse die Wirkung der Salzsäure in der Art auf, dass sich zunächst ein wenig stabiles Chlorhydrin bildet, welches sich dann mit Aldehyd unter Rückbildung von Salzsäure umsetzt:



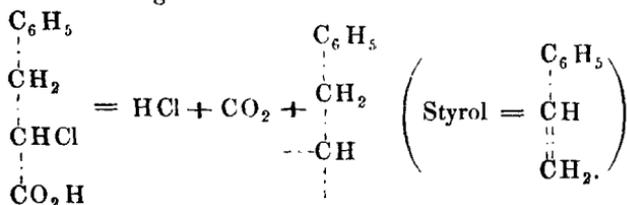
In ähnlicher Weise hatte ich sogleich auch die von Bertagnini ausgeführte Synthese der Zimmtsäure interpretirt und einige dahin gehende Versuche angestellt. Erst später kam mir die Notiz von Kekulé in diesen Berichten 1869, pag. 367 zu Gesicht, wo auch er die Reaction von Bertagnini bereits mit der Synthese des Crotonaldehyds vergleicht. Ich fand aber zugleich auch in denselben Berichten 1869, pag. 166 die Notiz, dass Perkin die Reaction von Bertagnini nicht bestätigt gefunden habe. Obwohl nun eine Bestätigung derselben bereits durch Kraut (Liebig's Annalen 137, pag. 110) geliefert worden, so glaube ich doch, die folgenden Notizen mittheilen zu sollen, weil sie die Synthese der Zimmtsäure in einer neuen Form darthun.

Der Synthese des Crotonaldehyds analog sollte sich Zimmtsäure aus Benzaldehyd und Essigsäure bilden, aber die Umsetzung hätte nur bei Gegenwart von HCl stattgefunden. Ich fand in der That, dass Benzaldehyd mit Eisessig im geschlossenen Rohr bis auf 160° erhitzt werden kann, ohne dass sich Zimmtsäure bildet. Oeffnet man dann das Rohr und führt eine geringe Menge HCl-Gas oder Chlorzink ein, so bekleidet sich das Rohr nach mehrstündigem Erhitzen auf 110 bis 120° mit kleinen glänzenden Krystallen von Zimmtsäure, ein anderer Theil bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Die Umsetzung wäre in folgender Weise aufzufassen:



\*) Eine bestimmte Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O, HCl konnte nicht erhalten werden. Benzaldehyd absorbirt bei niedriger Temperatur unter Bräunung und Verdickung eine ziemliche Menge HCl. Ein Theil derselben entweicht bei höherer Temperatur und durch Erwärmung kann die Salzsäure gänzlich ausgetrieben werden.

Von dem Produkte der Reaction destillirt man Salzsäure und einen Theil der Essigsäure in einer Kohlensäureatmosphäre ab und zieht dann die Zimmtsäure mit verdünnter Kalilauge aus. Die filtrirte alkalische Lösung wird mit Salzsäure übersättigt und die Zimmtsäure durch Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute ist immer nur eine kleine und die Säure zeigt stets einen Gehalt an Benzoesäure. Durch Zusatz von mehr HCl oder durch Erhitzen auf höhere Temperatur wird die Ausbeute eher vermindert, als vermehrt. Unter diesen Verhältnissen bemerkt man beim Oeffnen der Röhren einen gewissen Gasdruck und das Gas erweist sich als Kohlensäure. Versetzt man dann den nach der Behandlung mit Kali bleibenden dickflüssigen Rückstand mit Natriumbisulfid und schüttelt mit Aether, so hinterlässt dieser letztere nach dem Abdunsten eine gelbe glasige Harzmasse, welche die Eigenschaften des Metastyrols zeigt.\*) Die Salzsäure wirkt also auch zersetzend auf einen Theil der gebildeten Zimmtsäure. Die Entstehung von Distyrol bei Einwirkung von Salzsäure auf Zimmtsäure ist bereits früher von Erlenmeyer beobachtet worden. Die unter diesen Verhältnissen stattfindende Bildung von Polystyrolen kann in der Weise aufgefasst werden, dass sich zunächst Phenylchlorpropionsäure bildet, bei deren Zersetzung



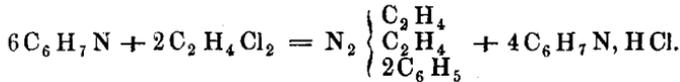
sich mehrere Kohlenwasserstoffrückstände mit den freien Affinitäten aneinander ketten. — Wenn Perkin die Reaction von Bertagnini nicht bestätigt fand, so hat er entweder eine geringe Menge gebildeter Zimmtsäure übersehen oder er hat (was wohl schwieriger anzunehmen ist) mit einem, von jeder Spur Salzsäure und Phosphorchlorür freien Acetylchlorür und unter Bedingungen gearbeitet, in welchen das Chloracetyl auch keine Spur von Salzsäure erzeugen konnte.

Bei ähnlichen Versuchen mit Oenanthol habe ich neben Condensationsprodukten des Letzteren eine in farblosen, leicht schmelzbaren Krystallen auftretende Säure erhalten, bis jetzt aber auch nur in geringer Menge. Verläuft die Reaction in analoger Weise, wie die oben erwähnte, so müsste diese Verbindung eine von den Säuren  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  der Acrylsäurereihe sein. — Ich muss noch dankend erwähnen, dass

\*) Drei Präparate dieses Metastyrols wurden analysirt und zeigten alle noch einen geringen Gehalt eines in Weingeist nicht löslichen sauerstoffhaltigen Körpers. Ein unter Mitwirkung von Chlorzink erhaltenes Metastyrol ergab als Maximalwerth 92,1 pCt. C und 6,5 pCt. H, während die Formel 92,3 pCt. C und 7,7 pCt. H verlangt. Die Präparate enthielten im Mittel noch 2,5 pCt. Sauerstoff.

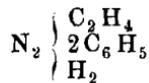
ich bei Ausführung dieser Versuche durch Hrn. D. Amato freundlichst unterstützt worden bin.

Gelegentlich vorstehender Versuche mit Chloräthyliden habe ich die Einwirkung desselben auf Anilin mit der früher von mir studirten des Aldehyds vergleichen wollen. Das Chlorür reagirt auffallender Weise erst bei 150 bis 170<sup>o</sup> nach der Gleichung:



Diäthendifenamin

Beim Erkalten des Röhreninhalts scheidet sich über dem erstarrten Gemenge dieser beiden Körper das überschüssige Aethylidenchlorür als farblose Schicht ab. Es wurden die charakteristischen Verbindungen mit Blutlaugensalz, Quecksilberchlorid und Platinchlorid dargestellt und das Chloroplatinat wurde analysirt. Es ist besonders zu bemerken, dass das bei der energischeren Einwirkung des Aldehyds zugleich entstehende Aethendifenamin



in dem Produkte der Einwirkung des Aethylidenchlorürs nicht aufgefunden wurde.

Florenz, Istituto superiore, April 1870.

## 122. A. Jena: Ueber die Benzilsäure.

(Aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald. Eingegangen am 3. Mai.)

Schon im vorigen Jahre habe ich in diesem Journal\*) eine kurze Notiz über die Benzilsäure gegeben und berichte jetzt über die Resultate, welche die Fortsetzung der Versuche geliefert haben. Nach denselben muss ich von allen für die Benzilsäure vorgeschlagenen Formeln der den Vorzug geben, welche sie als



anspricht, mit ihr stehen sämmtliche Reactionen im Einklang.

Die Diphenylglycolsäure lässt sich nur aus dem Benzil darstellen. Alle vielfältig modificirten Versuche, sie aus dem Benzoin mit weingeistigem Kali zu erhalten, gaben so verschwindend kleine Mengen neben Benzoesäure, dass ich glaube, diese Spuren auf eine Verunreinigung des Benzoins mit Benzil zurückführen zu dürfen.

Von den Salzen habe ich noch das Bäriumsalsz  $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba}$ ,

\*) 1869 884