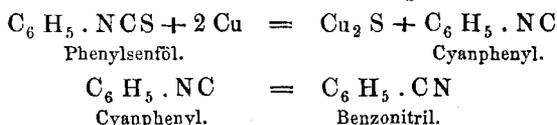


seifen daraus erhaltene Säure schmolz bei 119<sup>0</sup>, war überhaupt nach Eigenschaften und Reactionen identisch mit Benzoesäure. — Auch beim Erhitzen von noch anilinbaltigem Cyanphenyl in offenem Gefässe, unter Rückfluss, fand die Umwandlung des Cyanphenyls in Benzonitril statt. — Was die Ausbeute an Benzonitril anbetriift, so liess sie sich wegen des Anilingehaltes des angewandten Cyanürs nicht genau controliren, sie war aber immerhin nicht sehr beträchtlich, weitaus das Hauptprodukt der Reaction bildeten die erwähnten Krystalle, die, ebenso wie die bei der Entschweflung des Phenylsenföls entstandenen, wahrscheinlich identisch sind mit dem Körper, den Hofmann<sup>1)</sup> bei der Destillation des Cyanphenyls erhielt.

Nach diesen Versuchen findet die Einwirkung des Kupfers auf Phenylsenföl ihren Ausdruck in den Gleichungen:



Durch vorläufige Versuche habe ich festgestellt, dass auch andere Senföle beim Erhitzen mit Kupfer Schwefel verlieren; inwieweit die Entschweflung der Senföle und die Umwandlung der Cyanüre in Nitrile sich zur Synthese der letzteren eignet, werde ich durch spätere Versuche zu entscheiden suchen.

Zürich, Februar 1873.

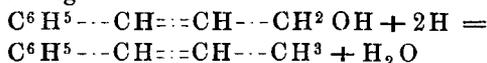
## 72. Rud. Fittig: Ueber den Phenylpropylalkohol.

(Eingegangen am 10. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Rud. Krügener untersuchte ich vor einiger Zeit das Produkt, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine erwärmte wässrige Lösung von Zimmtalkohol entsteht. Es gelang uns, daraus einen zwischen 165 und 170<sup>0</sup> siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Allylbenzols C<sup>9</sup>H<sup>10</sup> abzuscheiden, welcher sich mit Brom unter Zischen, und bei vorsichtigem Zusatz von Brom, ohne dass sich eine Spur von Bromwasserstoff entwickelt, zu einer Verbindung C<sup>9</sup>H<sup>10</sup>Br<sup>2</sup> vereinigt, welche in Alkohol leicht löslich ist und daraus in grossen, völlig farblosen Blättern krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 66<sup>0.5</sup> liegt. Diese Versuche, welche am Schluss des vorigen Semesters abgebrochen werden mussten, sind vor kurzem von Hrn. Leop. Bügheimer auf meine Veranlassung fortgesetzt worden. Dabei hat Hr. Büg-

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann Ann. Chem. Pharm. 144, S. 118.

heimer zunächst gefunden, dass sich neben Allylbenzol ein bei 234—235° constant siedender Alkohol bildet, welcher, in wenig Eisessig gelöst, bei vorsichtiger Oxydation mit etwas weniger als der berechneten Menge von Chromsäure-Anhydrid in Hydrozimmtsäure verwandelt wird, und demnach der zu dieser Säure gehörende Alkohol  $C^9 H^{12} O = C^6 H^5 CH^2 CH^2 CH^2 OH$  ist. Die Schwierigkeit, grössere Quantitäten von reinem Zimmtalkohol zu erhalten, hat bis jetzt ein gründliches Studium des gleichzeitig entstehenden Allylbenzols unmöglich gemacht. Wir werden später darüber genauere Mittheilung machen. Die Bildung desselben scheint nicht ohne Interesse zu sein. Es ist kaum anzunehmen, dass es seine Entstehung der Einwirkung der sehr verdünnten wässrigen Natronlauge auf den Zimmtalkohol verdankt, viel wahrscheinlicher ist es, dass die Reaction nach der Gleichung



verläuft d. h. dass dabei Wasserstoff im *status nascendi* an die Stelle der Hydroxylgruppe des Alkohols tritt. — Dem so gebildeten Allylbenzol würde dann eine andere Constitution als demjenigen zukommen, welches durch direkte Einführung der Allylgruppe in das Benzol mittelst Jodallyl entstehen würde. Es lag mir daran, diese Vermuthung durch das Experiment zu prüfen, allein wie auch immer die Versuche modificirt wurden, es ist mir bis jetzt auf keine Weise gelungen, vom Benzol ausgehend, ein Allylbenzol synthetisch darzustellen.

Bei der Darstellung von reinem Zimmtalkohol durch fractionirte Destillation des käuflichen, aus Storax gewonnenen Alkohols hat Hr. Bügheimer noch eine interessante mit dieser Untersuchung im engsten Zusammenhang stehende Beobachtung gemacht. Es ist bekannt, dass in diesem rohen Alkohol niedriger siedende Alkohole enthalten sind, die die Abscheidung von reinem krystallisirten Zimmtalkohol ausserordentlich erschweren. Laubenheimer hat vor kurzem darin den Benzylalkohol nachgewiesen (Ann. Ch. Pharm. 164, 289) und Analysen von einigen höher siedenden Produkten gemacht, welche indess, wie er selbst bemerkt, keinen Schluss auf das Vorkommen bestimmter Alkohole gestatten. Herr Bügheimer fand, dass eine ausserordentlich grosse Quantität davon zwischen 233 und 236° übergeht, und dass sich aus diesem Destillat mit Leichtigkeit ein bei 235° siedender Alkohol isoliren lässt, welcher identisch mit dem oben erwähnten Phenylpropylalkohol ist. Die Analyse desselben ergab Zahlen, welche hinreichend scharf mit der Formel  $C^9 H^{12} O$  übereinstimmen und jeder Zweifel an seiner Zusammensetzung wurde dadurch beseitigt, dass er bei der Oxydation mit etwas weniger als der berechneten Menge Chromsäure chemisch reine Hydrozimmtsäure

gab, der nicht die geringste Menge einer fremden Säure beigemischt war. Bemerkenswerth ist die grosse Menge, die von diesem Alkohol in dem käuflichen Zimmtalkohol enthalten ist. In unserm Präparate, welches aus der Fabrik von Dr. Marquart stammt, überragte die Quantität desselben bei weitem die des Zimmtalkohols, mehr als 50 pCt. bestanden aus Phenylpropylalkohol.

Es kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass das, was von einigen Chemikern früher als die flüssige Modifikation des Styrons bezeichnet wurde, Phenylpropylalkohol oder ein Gemenge von diesem mit Zimmtalkohol war. Ziemlich rein scheint Scharling diesen Alkohol unter den Händen gehabt zu haben. Sein Styracon, welches bei  $230^{\circ}$  siedete und welches allgemein von den Chemikern für unreinen Zimmtalkohol gehalten wurde, obwohl Scharling selbst dasselbe ausdrücklich als verschieden von Toel's Styron bezeichnet hatte, war offenbar im Wesentlichen Phenylpropylalkohol. — Laubenheimer hat ebenfalls zwischen  $230$  und  $234^{\circ}$  siedende Produkte analysirt, dabei aber unrichtige, um etwa 1 pCt. Kohlenstoff zu niedrige Resultate erhalten.

Herr Bügheimer ist mit dem näheren Studium dieses Alkohols und des Allylbenzols beschäftigt und wird später darüber berichten.

Tübingen, den 8. März 1873.

### 73. Jac. V. Janowsky: Beitrag zur Kenntniss des Arsenwasserstoffs.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des deutschen Polytechnicums zu Prag; eingegangen am 11. März.)

Das Arsenwasserstoffgas zeichnet sich vor vielen anderen Gasen durch seine Unbeständigkeit in der Wärme, wie durch seine Zersetzbarkeit durch Säuren und einige neutrale Körper aus. Einige Versuche, die ich bei dem Studium des Arsenwasserstoffes in Bezug auf seine Spaltbarkeit anstellte, ergaben mir folgende Resultate: Lässt man Arsenwasserstoffgas in der Kälte auf Phosphortrichlorid einwirken, so resultirt ein rothbrauner Körper, der Analyse nach Phosphorarsen. Der Arsenwasserstoff wird am zweckmässigsten aus Arsennatrium entwickelt. Der Arsenwasserstoff muss vollkommen trocken angewendet werden, da sich bei Gegenwart von Wasser ein Sauerstoffhaltiger Körper bildet; auch ist es nöthig, die Luft in dem Apparate mit Wasserstoff zu verdrängen. — Der Prozess verläuft in der Art, dass sich Phosphorarsen ( $PAs$ ) und Salzsäure bilden  $PCl_3 + AsH_3 = PAs + (HCl)_3$ . Erwärmung ist zu vermeiden, da das Phosphorarsen sich theilweise bei höherer Temperatur (über  $20^{\circ}C.$ ) mit der entweichenden Salzsäure verflüchtigt; leitet man das hierbei entweichende Gas