

ist der Kohlenstoffgehalt der Verbindung mit Oelsäure. Das Wollfett dagegen enthält nach den mir vorliegenden Analysen nur 77—78 pCt. C.

Da nun die etwa vorhandene geringe Menge eines kohlenstoffärmeren Alkohols zur Bindung dieses grossen Ueberschusses von Säuren unmöglich hinreichen kann, so scheint es fast, als ob der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts ein Gemenge sei von freien Fettsäuren und zusammengesetzten Aethern des Cholesterins und Isocholesterins. Doch muss bei dieser Annahme auffallend erscheinen, dass diese freien Säuren nicht durch Weingeist gelöst werden können. Weitere Untersuchungen müssen über diesen Punkt Aufklärung verschaffen.

Zürich, landwirthsch. Laboratorium des Polytechnikums.

84. C. Engler und A. Leist: Ueber das Aceto-Cinnamon und einige andere bei der trocknen Destillation von zimmtsäurem mit essigsäurem Kalk entstehenden Produkte.

(Eingegangen am 17. März.)

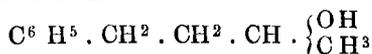
Unterwirft man ein inniges Gemisch molekularer Mengen essigsäuren und zimmtsäuren Kalks der trocknen Destillation, so entsteht ein öliges Destillat, welches sich durch fractionirte Destillation in verschiedene Körper trennen lässt. Die Ausbeute an dem rohen Gemisch beträgt ca. 35 pCt. von dem Gewicht des angewandten zimmtsäuren Kalks.

Das Aceto-Cinnamon $C^6 H^5 . CH : CH . CO . CH^3$ wurde durch mehrmaliges Fractioniren des zwischen 220 und 270⁰ siedenden Theiles des Rohproduktes erhalten. Dasselbe bildet frisch bereitet eine schwach gelblich gefärbte, mit der Zeit sich etwas dunkler färbende ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das spec. Gewicht ist = 1,008, der Siedepunkt liegt bei 240—241⁰.

Die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali erhält man leicht beim Schütteln des Ketons mit wässrigem saurem schwefligsaurem Kali. Dabei findet zuerst Lösung, später Ausscheidung der krystallisirten Verbindung statt. Vermittelst dieser Eigenschaft des Aceto-Cinnamons lassen sich aus den niedriger und höher siedenden Fractionen, die bei der Darstellung abfallen, noch beträchtliche Mengen desselben isoliren. Man braucht nur diese Flüssigkeiten mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali heftig durchzuschütteln und die nach einiger Zeit gebildete Krystallisation nach Trennung von der Flüssigkeit mittelst verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, um das Keton sofort rein zu erhalten.

Die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Aceto-Cinnamon ergab noch keine befriedigenden Resultate; ebenso wurden auch bei der Nitrirung noch keine reinen Produkte erhalten. Um jedoch den in letzter Zeit von Beilstein aufgestellten Satz, dass bei der Nitrirung von Benzolderivaten mit langer Seitenkette die Gruppe NO^2 leicht in die Metastellung tritt, auf seine allgemeine Richtigkeit zu prüfen, haben wir, da die Seitenkette des Aceto-Cinnamons eine ungewöhnlich lange ist, die beim Nitriren erhaltene rohe Masse direkt mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Aus dem dabei erhaltenen Säuregemisch liess sich mit Sicherheit eine verhältnissmässig beträchtliche Menge Metanitrobenzoësäure isoliren, die durch Analyse und insbesondere ihre Leichtlöslichkeit in Wasser als solche constatirt wurde. Daneben wurde auch Paranitrobenzoësäure nachgewiesen.

Die Addition von Wasserstoff vermittelt Natriumamalgams zu dem in Weingeist gelösten Aceto-Cinnamon ergab einen nach längerer Zeit fest werdenden Alkohol, jedoch in so geringer Menge, dass seine vollkommene Reinigung noch nicht ausgeführt werden konnte. Wir haben ihn bis jetzt nur in Form einer noch gefärbten krystallinischen Masse von dem Schmelzpunkt 68° erhalten. Aus den Analysen zu schliessen, nimmt das Aceto-Cinnamon nicht wie die übrigen Ketone nur 2, sondern 4 Atome Wasserstoff auf, und es muss demnach die Constitution desselben durch die Formel



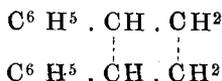
ausgedrückt werden. Diese Verbindung, ein Pseudobutylbenzolalkohol, wäre der vierte isomere Alkohol dieser Zusammensetzung, da ausser ihm noch das Thymol, das Cymophenol und der Cuminalkohol die Zusammensetzung $\text{C}^{10} \text{H}^{14} \text{O}$ zeigen.

In dem unter 220° siedenden Theil des Rohproduktes befinden sich beträchtliche Mengen von Benzol, etwas Toluol, sowie ein constant bei 119° siedender Kohlenwasserstoff, dessen Analyse Werthe ergab, die sich am einfachsten auf die Formel $\text{C}^5 \text{H}^6$ oder $\text{C}^{10} \text{H}^{12}$ reduciren. Wir behalten uns vor, über diese Verbindung nach Ausföhrung der Dampfdichtebestimmung und der Untersuchung seines sonstigen Verhaltens weitere Mittheilungen zu machen.

In demselben Theil des Rohproduktes haben wir ferner beträchtliche Mengen von Styrol nachgewiesen. Siedepunkt und Zusammensetzung stimmen genau mit denjenigen des Styrols aus dem Storax, auch ging jenes ebenso wie dieses beim Erhitzen auf $180-200^\circ$ im zugeschmolzenen Rohr in Metastyrol über. Diese letztere Prüfung führten wir aus, weil nach Versuchen von Gerhardt und Cahours (Ann. Ch. Pharm. XXXVIII. 96) beim Erhitzen des zimmtsäuren Baryts mit Baryt sich ein Styrol bildet, das beim Erhitzen nicht in

Metastyrol übergeht. Da das von uns nachgewiesene Styrol auf analoge Weise wie dasjenige von Gerhardt und Cahours, nur statt aus dem Barytsalz aus dem Kalksalz entstanden war, so hätte es die Differenz in den Eigenschaften von dem gewöhnlichen Styrol, wenn eine solche vorhanden wäre, auch zeigen müssen. Unser Versuch beweist, dass eine solche Differenz nicht existirt, und es findet dadurch die von Blyth und Hofmann (Ann. Ch. Pharm. LIII. 324) ausgesprochene Vermuthung ihre Bestätigung, dass die Eigenschaft des Styrols aus zimmtsauerm Baryt, nicht in Metastyrol überzugehen, nur durch eine Beimischung bedingt ist.

Polystyrol. Aus dem zwischen 290 und 330° aufgefangenen Theil des Rohproduktes schieden sich nach längerem Stehen wohl ausgebildete tafelförmige Krystalle ab, welche nach Trennung von der Mutterlauge aus Aether umkrystallisirt wurden. Aus den mit diesen Krystallen ausgeführten Analysen berechnet sich die Zusammensetzung $C^6 H^5$ und haben wir es demnach höchst wahrscheinlich mit einem Polystyrol, vielleicht mit dem Körper



zu thun. Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt bei 117°, den Siedepunkt haben wir der geringen Menge, in welcher wir ihn bis jetzt isolirt haben, wegen nicht bestimmen können. Jedoch steht soviel fest, dass er unzersetzt überdestillirt.

Derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich in verhältnissmässig beträchtlicher Menge, wenn man zimmtsauen Kalk für sich allein der trocknen Destillation unterwirft.

Die über 330° siedenden Produkte, welche einen nicht unbeträchtlichen Theil des Rohmaterials ausmachen, konnten bis jetzt noch nicht näher untersucht werden. Durch Destillation zersetzen sie sich theilweise und werden schliesslich dickflüssig, fast fest. Beim Analysiren desjenigen Theils, welcher bei der Destillation noch dünnflüssig übergeht, haben wir bei drei verschiedenen Darstellungen immer constante Zahlen gefunden. Dieselben stimmen mit der Formel eines Mesityloxydes des Aceto-Cinnamons, $C^{20} H^{18} O$, welches sich durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Aceto-Cinnamon auf ganz analoge Weise wie das gewöhnliche Mesityloxyd aus dem Aceton gebildet haben kann.

Das eigentliche Keton der Zimmtsäure selbst, das wir in den höher siedenden Produkten aufgesucht haben, und zu dessen Gewinnung eine Partie zimmtsauen Kalks für sich allein der trocknen Destillation unterworfen wurde, konnten wir nicht nachweisen.

Halle, den 15. März.