

versucht werden, das symmetrische Tetraphenyläthan aus dem Tetraphenyläthylen durch Wasserstoffanlagerung zu gewinnen.

Ueber die Nebenprodukte oder vielleicht Zwischenprodukte der Reaktion, die bei diesen kurz skizzirten Aluminiumchloridsynthesen auftreten, hoffen wir, in Bälde berichten zu können.

Bonn, 1. Juni 1883.

275. Rudolph Fittig: Beiträge zur Kenntniss der Perkin'schen Reaktion.

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Schlüsse zu prüfen, welche ich aus früher publicirten Versuchen (Ann. Chem. Pharm. 216, 97 und 115) auf den Verlauf der bei den Perkin'schen Synthesen stattfindenden Reaktionen zog, sind im letzten Jahre im hiesigen Laboratorium eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, deren Resultate sämmtlich meine Auffassung, entgegen der von Perkin ausgesprochenen, als richtig darstellen. Indem ich mir eine ausführliche Mittheilung dieser Versuche vorbehalte, will ich heute nur kurz über einige der wichtigeren der gewonnenen Resultate berichten.

Ich habe schon früher (l. c. 115) mitgetheilt, dass das Bittermandelöl bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid auch auf die Natriumsalze solcher zweibasischen Säuren einwirkt, die, wie Malonsäure und Isobernsteinsäure keine Anhydride bilden, dass die Reaktion hier mit ganz besonderer Leichtigkeit stattfindet, aber immer in dem Sinne verläuft, dass die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem angewandten Natriumsalz eintritt und das zugesetzte Essigsäureanhydrid nicht direkt dabei betheiligt ist. Diese Versuche sind von Herrn Charles Stuart ausgeführt.

Gleiche Moleküle Benzaldehyd, malonsaures Natrium und Essigsäureanhydrid gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, geben nur Zimmtsäure und Kohlensäure. Da Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsäurem Natrium auf Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt, so kann die Zimmtsäure nur durch die Einwirkung des Aldehyds auf das malonsaure Salz unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein. Dies wird dadurch bestätigt, dass, wenn man bei dem gleichen Versuchstatt des malonsauren Salzes isobernsteinsaures Natrium anwendet, sich glatt Phenylcrotonsäure (Schmp. 78^o) und keine Spur von Zimmtsäure bildet.

Bei diesen Reaktionen kann das Essigsäureanhydrid durch Eisessig ersetzt werden. Die Einwirkung des Aldehyds auf das malonsaure Salz findet dann gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, aber es entsteht keine Zimmtsäure, sondern die ungesättigte, zweibasische Säure $C_6H_5-CH=C \begin{matrix} \text{CO} \cdots \text{OH} \\ \text{CO} \cdots \text{OH} \end{matrix}$ welche in der Zwischenzeit auch von Claisen und Crismer dargestellt und genau untersucht ist. Hrn. Stuart's Beobachtungen stimmen grösstentheils mit den Angaben dieser Chemiker in dem eben erschienenen Heft von Liebig's Annalen (218, 129) überein. Wird die Mischung aber auf 100° erhitzt, so bildet sich viel Zimmtsäure.

Als bei dem gleichen Versuch isobornsteinsaures Natrium statt des malonsauren angewandt wurde, fand bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, bei 100° aber zersetzt sich ein Gemisch von isobornsteinsäurem Natrium und Eisessig allein, schon unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von propionsäurem Salz.

Auch bei den gewöhnlichen Synthesen mit den Salzen einbasischer Säuren kann das Anhydrid durch Eisessig ersetzt werden. Ein Gemisch von Benzaldehyd, propionsäurem Natrium und Eisessig auf $180-200^\circ$ erhitzt, gab Hrn. Stuart reichliche Mengen von Phenylcrotonsäure neben einer kleineren Quantität von Zimmtsäure. Offenbar hatte der Eisessig bei diesem Versuch einen Theil des propionsäuren Natriums zersetzt und das Bittermandelöl hatte mit den beiden vorhandenen Natriumsalzen reagirt.

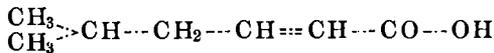
Die Bildung von Phenylcrotonsäure bei diesem Versuch liess Zweifel an der Richtigkeit der Angabe von Perkin entstehen, dass bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid und propionsäuren oder buttersäuren Salzen immer nur Zimmtsäure entsteht. Herr F. L. Slo-cum hat deshalb diese Versuche wiederholt, dabei aber möglichst niedere Temperaturen angewandt, um secundäre Prozesse so viel wie möglich auszuschliessen. Es hat sich dabei ergeben, dass ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersäurem Natrium 60 Stunden auf 100° erhitzt, sehr beträchtliche Mengen von Phenylangelicasäure, aber keine Spur von Zimmtsäure giebt. Die Reaktion findet demnach nur mit dem Natriumsalz und durchaus nicht mit dem Anhydrid statt. Neben der Phenylangelicasäure bildet sich noch eine viel leichter lösliche Säure, welche bis jetzt noch nicht genau genug studirt ist, die, wie es scheint, aber das Acetylderivat einer Phenyloxyvaleriansäure ist.

Dass Perkin bei der gleichen Reaktion Zimmtsäure erhielt, rührt nur daher, dass er bei viel höherer Temperatur arbeitete. In der That entsteht, wenn das obige Gemisch direkt auf 150° erhitzt wird, Zimmtsäure aber neben viel Phenylangelicasäure. Diese beiden Säuren lassen sich durch successive Krystallisation aus Ligroin und Wasser

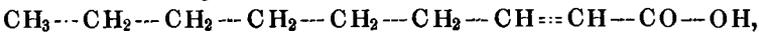
sehr leicht vollständig von einander trennen. Eine approximativ quantitative Bestimmung ergab, dass bei 150° auf zwei Theile Zimmtsäure ein Theil Phenylangelicasäure gebildet wird. Mit der Steigerung der Temperatur nimmt die Bildung der Zimmtsäure zu und die der Phenylangelicasäure ab, aber die letztere Säure entsteht auch noch bei 180°, der Temperatur, bei welcher Perkin arbeitete, in ziemlicher Menge. Hr. Slocum erhielt bei dieser Temperatur ein Säuregemisch, welches 1 Theil Phenylangelicasäure auf etwa 10 Theile Zimmtsäure enthielt. Die Zimmtsäure verdankt ihre Bildung demnach nur einer erst bei höherer Temperatur stattfindenden secundären Reaktion und es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass sie aus essigsäurem Natrium gebildet wird, welches erst durch eine Reaktion zwischen Essigsäureanhydrid und buttersäurem Natrium, die bei 100° noch nicht stattfindet, entsteht.

Die Reaktion von Perkin ist übrigens nicht auf die aromatischen Aldehyde beschränkt. Wie Hr. Aug. Schneegans gefunden, reagiren Valeraldehyde und Oenanthol auf die Natriumsalze der Fettsäuren in der gleichen Weise wie das Bittermandelöl, nur findet die Reaktion erst bei 180° statt und bei dieser Temperatur polymerisirt sich der grösste Theil des Aldehyds. Deshalb ist die Ausbeute eine viel geringere, als bei Anwendung aromatischer Aldehyde.

Durch Erhitzen gleicher Moleküle Valeraldehyd, Essigsäure und essigsäurem Natrium erhielt Hr. Schneegans die ungesättigte Säure $C_7H_{12}O_2 =$



und bei Anwendung von Oenanthol die Säure $C_9H_{16}O_2 =$



welche sehr gut charakterisirte Salze bilden. Beide Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos, in Wasser wenig löslich und mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Strassburg, 5. Juni 1883.

276. Agostino Vigna: Ueber Bakteriengährung des Glycerins.

(Eingegangen am 9. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angeregt einerseits durch die Versuche von F. König über die Gährung des Ammoniumtartrates (diese Berichte XIV, 211 und 1717), andererseits durch die Arbeiten von A. Fitz über Spaltpilzgährungen (diese Berichte XIV, 867) unternahm ich es, die in einer wässerigen Lösung von Ammoniumtartrat bei Gegenwart der nöthigen Nährsalze