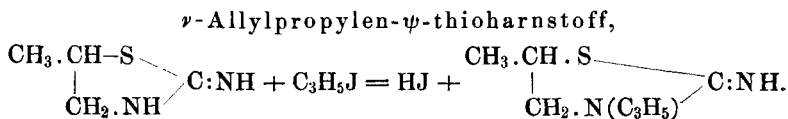


versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein gelblich gefärbtes Oel von stark basischem Geruch, das sich zum Theil in Wasser löst, demselben alkalische Reaction ertheilend. Da die Base jedoch nicht rein war, wurde von ihrer Analyse Abstand genommen und nur ihr Pikrat analysirt.

Das Pikrat,  $C_7H_{12}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$ , krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen dreiseitigen Prismen, die bei  $126^0$  schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{15}N_5SO_7$	Gefunden
N 18.18	18.13 pCt.

Die Base kommt ebenfalls die Formel  $C_7H_{12}N_2S$ . Während jedoch in dem vorherbeschriebenen *n*-Allylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff die Allylgruppe an den Stickstoff der Seitenkette gebunden ist, ist ihre Stellung in dieser isomeren Base am Stickstoff des Thiazolinringes<sup>1)</sup>. Der vorliegende Körper ist also zu bezeichnen als



Derselbe ist schon äusserlich von seinem Isomeren unterschieden: er stellt nämlich eine ölige Flüssigkeit dar, während der *n*-Allylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff Krystalle bildet.

Aus vorstehender Untersuchung erhellt, dass das  $\beta$ -Brompropylenamin in seinem Verhalten eine völlige Analogie mit dem Bromäthylamin zeigt.

#### 143. B. Schultze: Die Fällbarkeit des Zinns aus seinen sauren Lösungen durch metallisches Eisen<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 29. März.)

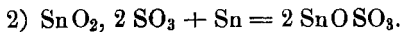
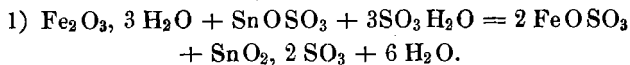
Vereinzelt findet sich in chemischen Schriften die Notiz, dass Zinn durch metallisches Eisen gefällt wird, gewöhnlich ohne Angabe der näheren begleitenden Umstände. Versuchte man im Laboratorium das Zinn aus seinen Lösungen in anorganischen Säuren durch Einhängen von Eisen auszufällen, so gelang dies bisher niemals. Man

<sup>1)</sup> Vergl. Gabriel's Untersuchung über die analoge Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylen- $\psi$ -thioharnstoff. Diese Berichte XXII, 1149.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 50718.

hielt deshalb in der Praxis solche Ausfällung für unmöglich. Auch Verfasser stellte vor Jahren vielfach abgeänderte Versuche an, bei der Ausfällung des Zinns aus seinen Lösungen in Salzsäure oder Schwefelsäure das bis dahin angewandte Zink durch Eisen zu ersetzen; stets vergeblich. Niemals konnte er eine Ausscheidung von metallischem Zinn bewirken. Einige Jahre später, im Sommer 1885, bei anderer (mit den erwähnten Versuchen nur indirect zusammenhängender) Gelegenheit beobachtete er aber, dass aus einer Zinnlösung in Schwefelsäure, in der ein Gemenge von Rost, metallischem Zinn und metallischem Eisen befindlich war, auf dem Eisen ein graues Metallpulver sich ausschied, welches aus reinem metallischen Zinn bestand.

Die Fällung durch Eisen tritt ein, sobald das Zinn in völlig neutraler und nur Oxydule enthaltender Lösung vorhanden ist. Die geringsten Spuren von überschüssiger Säure oder von höheren Oxyden verhindern sie. Lässt man, conform den ersten Beobachtungen des Verfassers, die Zinnlösung auf eine Mischung von Eisenrost, metallischem Zinn und metallischem Eisen (auf ein Gemenge von frischen unentzintten Weissblechabfällen und von vordem entzintten, darauf stark angerosteten Eisenschnitzeln) einwirken, so wird dabei die in der Lösung enthaltene noch freie Säure bis auf die letzten Spuren unter Bildung von Eisenmono- und Zinnbisulfat gebunden, letzteres aber geht unter Aufnahme von Zinn vollständig in Zinnmonosulfat über. Die Reaction verläuft entsprechend den folgenden Gleichungen:



Nur soweit die vorhandene freie Säure — entsprechend Gleichung 1 — zulängt, oxydirt sich am Rost das gelöste Zinnoxidul zu Zinnoxid. Ist die Säure zu neutralem Salz gebunden, so bewirkt das Eisenoxydhydrat in der Lösung des Zinnoxiduls eine Oxydation des letzteren nicht mehr. Der Zeitpunkt aber, zu dem alles nach Gleichung 1 entstandene Zinnbisulfat durch Aufnahme von Zinn nach Gleichung 2 in Zinnmonosulfat übergegangen ist, kennzeichnet sich dadurch, dass von da an auf dem neben dem Rost und Zinn vorhandenen grauen Eisen (auch in den Ritzen zwischen dem Rost auf den angerosteten Abfällen) ein allmählich wachsender Niederschlag erscheint, der theils ein graues, lockeres, schwammiges Pulver, theils schöne, halb stahl-, halb silberfarbige, glänzende, mitunter mehrere Millimeter gross werdende Krystalschuppen bildet und aus metallischem Zinn besteht.

Die Fällung des Zinns durch Eisen erfordert Tage lange Zeit. Sie geht also im Vergleich zu der durch Zink äusserst langsam vor sich. Sie ist eine vollständige. Nach ihrer Beendigung giebt Schwefel-

wasserstoff, zu einer Probe der Flüssigkeit gegossen, auch nicht Spuren eines Niederschlages.

Versuche, das Zinn durch Eisen zu fällen, nachdem die Zinnlösung in anderer Weise z. B. durch Zufügung von Natriumcarbonat oder von Natronlauge u. a. möglichst genau neutralisirt ist, haben fast stets ein negatives Ergebniss, wohl, weil einerseits der Neutralisirungspunkt niemals ganz genau getroffen wird, andererseits die Zinnoxidullösungen ohne separate Reducirung fast stets Spuren von Zinnoxidlösung enthalten, deren Vorhandensein die Fällung durch Eisen verhindern mag.

Trotha, den 26. März 1890.

#### 144. L. Claisen: Zur Darstellung der Zimmtsäure und ihrer Homologen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 31. März.)

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> habe ich erwähnt, dass Natriumäthylat (in trockenem Zustande oder in alkoholischer Lösung) ein sehr geeignetes Mittel bietet, um manche Condensationen zu bewirken, zu deren Ausführung man sich bisher anderer Agentien (concentrirter Mineralsäuren, des Chlorzinks, concentrirter und verdünnter Alkalien u. s. w.) bediente. Es schien mir von Interesse, auch ein Gemenge von Benzaldehyd und Essigäther dieser Behandlung mit Natriumäthylat zu unterziehen und festzustellen, ob dabei nach der Gleichung:  $C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O$ , Zimmtsäureäther gebildet wird. Dahin zielende Versuche, welche auf meinen Wunsch von Hrn. Dr. Walker begonnen und nach dessen Weggang von Hrn. Dr. Zedel weiter geführt wurden, haben denn in der That zu einem Verfahren geführt, welches gestattet, den Zimmtsäureäther direct aus Benzaldehyd und Essigäther in so glatter und ausgiebiger Weise darzustellen, dass diese Methode mit der bekannten Perkin'schen Bereitungsweise der Zimmtsäure wohl concurriren kann. Ob sie ebenso allgemeiner Anwendung fähig ist wie die letztere Reaction, müssen weitere Versuche zeigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 657. Ueber die Anwendung dieser Reaction vergl. auch die Abhandlung von Frost, Ann. Chem. Pharm. 250, 156.