		Ber.
Kohlenstoff	42,32	42,35
Wasserstoff	2,70	2,74
Silber	42,00	42,35
Sauerstoff	12,98	12,56
	100,00.	100,00.

Die Entstehung der Zimmtsäure findet nach folgender Gleichung statt:

Es findet also unter diesen Umständen eine ähnliche Reaction statt wie die nach der Bertagnini dieselbe Säure aus Chloracetyl und Benzoylhydrür erhielt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich andere Säuren ähnlich wie die Benzoësäure zu Chloraceten verhalten und dass man durch eine ähnliche Reaction die Oleïnsäure aus der Palmitinsäure erzeugen könnte, denn es existiren zwischen diesen beiden Säuren dieselben Beziehungen wie zwischen der Benzoësäure und der Zimmtsäure:

Benzoësäure $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Zimmtsäure $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$ } Differenz
 Palmitinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Oleïnsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ } C_2H_2 .

Man würde alsdann von der Reihe der Säuren $n\text{C}_n\text{H}_2 + \text{O}_2$ in die der Reihe $n\text{C}_n\text{H}_2 - \text{H}_2 + \text{O}_2$ übergehen können.

XLVII.

Wirkung des Broms und Chlors auf Holzgeist.

Von
S. Cloëz.

(*Compt rend. t. XLVIII, p. 642.*)

1) Wird Brom nach und nach zu reinem Methylalkohol gegossen, so entsteht eine starke Reaction unter bedeutender Erhöhung der Temperatur; man lässt das Brom durch eine ausgezogene Trichterröhre auf den Boden einer Retorte fließen die den Holzgeist enthält und sammelt die entweichenden Dämpfe in einer durch Eis gekühlten Vorlage. In dieser sammelt sich unveränderter Holzgeist und Methyl

bromwasserstoffäther, während gasförmige Bromwasserstoffsäure und eine flüchtige Substanz entweicht, welche sehr scharf riecht und zu Thränen reizt.

Auf 1 Theil reinen Holzgeist wendet man 10—12 Th. Brom an; nach beendigter Reaction trennt sich die Flüssigkeit in der Retorte in 2 Schichten, die leichtere ist eine gesättigte wässrige Lösung von Bromwasserstoffsäure, die schwerere enthält das Hauptproduct der Reaction, eine ölige bernsteingelbe Flüssigkeit, welche bald zu einer aus farblosen Krystallen bestehenden Masse erstarrt, wenn man sie nach mehrmaligem Waschen mit Wasser der Luft aussetzt.

Die Krystalle sind durchdrungen von der erwähnten flüchtigen und reizenden Substanz, sie werden durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der Flüssigkeit vollständig befreit und dann aus warmen Alkohol von 95° umkrystallisirt, sie scheiden sich dann in farblosen, dem Salpeter ähnlichen Prismen ab.

Aus 250—300 Grm. Substanz, in der genügenden Menge Alkohol gelöst, erhält man leicht einzelne Krystalle von 10—12 Ctm. Länge und 3—4 Mm. Dicke, es sind gerade Prismen mit rhombischer Basis die durch 4seitige Pyramiden begrenzt sind.

Das Product hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Bromal, welches aus Brom und gewöhnl. Alkohol entsteht, ist aber in allen seinen physikalischen Eigenschaften davon verschieden, wesshalb ich es *Parabromalid* nenne.

Die Formel $C_4HBr_3O_2$ oder eine ihrer Multiplen' repräsentirt die Zusammensetzung des Parabromalids und stützt sich auf Analysen mit Producten verschiedener Bereitung.

Die Entstehung des Parabromalids aus Holzgeist und Brom findet einfach unter Elimination von Wasser und Bromwasserstoffsäure statt:

Das Parabromalid hat das spec. Gew. 3,107, schmilzt bei 67°, destillirt nicht ohne Veränderung und beginnt gegen 200° sich zu zersetzen, indem sich Brom und Bromwasser-

stoffsäure bildet, während es in höherer Temperatur vollständig zerfällt unter Zurücklassung von viel Kohle.

Es ist vollständig unlöslich in Wasser, sein bestes Lösungsmittel ist starker Alkohol, auch Chloroform löst viel davon auf; wässrige verdünnte Lösung von Kali zersetzt das Parabromalid in Ameisensaures Kali und Bromoform auf dieselbe Weise wie das isomere Bromal.

Alkoholische Ammoniaklösung wirkt in der Kälte beinahe wie Kali, erhitzt man es aber in verschlossener Röhre bei 100°, so findet eine zusammengesetztere Reaction statt, denn man findet ausser Ameisensaurem Ammoniak auch die Producte der Reaction von alkoholischer Ammoniaklösung auf Bromoform und ein in der Flüssigkeit suspendirtes braunes Pulver, das unreines Cyanhydrin zu sein scheint.

2) Die Wirkung des Chlors auf Holzgeist ist schon mehrfach untersucht worden, bei Wiederholung dieser Versuche fand ich, dass sich das Chlor gegen Holzgeist genau wie das Brom verhält. Man erhält als Hauptproduct einen mit Chloral isomeren Körper, das *Parachloralid*, unter Entweichung von Wasser und viel Chlorwasserstoffsäure, gemengt mit Chlormethyl. Der zu diesem Versuche angewendete Holzgeist muss so rein als möglich sein, vor allem darf er kein Wasser enthalten und man muss ihn zu dem Zwecke mehrmals über fein zertheilten Aetzkalk rectificiren.

Das Chlor wird augenblicklich vom Methylalkohol absorbirt und die Reaction ist so heftig, dass Explosionen stattfinden können. Man muss im zerstreuten Licht arbeiten, anfangs den Apparat geeignet abkühlen, gegen Ende der Operation aber die Retorte erhitzen, so dass das Product im Chlorstrom abdestillirt.

Die ölige mit Chlor gesättigte Flüssigkeit wird mit ihrem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt und nach 24 Stunden in einem Strom getrockneter Kohlensäure über Bleioxyd abdestillirt.

Das *Parachloralid* ist eine dem Chloral ähnliche Flüssigkeit, hat bei 14° das spec. Gew. 1,7565, siedet bei 182°, destillirt fast ohne Rückstand und riecht erstickend wie der Aether der Perchlorameisensäure. Durch seine Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet es sich vollständig von

Chloral, von dem es übrigens auch durch den fast doppelt so hohen Siedepunkt unterschieden ist. Es verhält sich gegen die fixen Alkalien und gegen alkoholische Ammoniaklösung wie das Parabromalid.

Die Formel $C_4HCl_3O_2$ repräsentirt wahrscheinlich nur 2 Vol. Dampf, dasselbe gilt von der Formel des Parabromalids, die verdoppelt werden mus, wenn die Hypothese richtig ist. Dieser Punkt bedarf noch der Aufklärung. Die Dampfdichtebestimmung des Parachloralids bei 265° gab ungenügende Resultate, denn die Flüssigkeit im Ballon verändert sich indem sie sich färbt und sich etwas Chlorwasserstoff entwickelt.

Zwischen dem Chloral und dem Parachloralid, sowie zwischen dem Bromal und dem Parabromalid müssen ähnliche Beziehungen stattfinden, wie zwischen dem Aldehyd und seinen isomeren Modificationen, dem Paraldehyd, Met-aldehyd und dem Elaldehyd; leider konnte das Aequivalent dieser neuen Verbindungen auf keine Weise genügend bestimmt werden.

XLVIII.

Ueber die Polyäthylenalkohole.

Von

A. V. Lourenço.

(*Compt. rend. LI, p. 365.*)

Ich habe früher (d. J. LXXIX, 212) mitgetheilt, dass das Glykol beim Erhitzen mit Bromäthylen auf 110 bis 120° Diäthylenalkohol, Bromwasserstoff-Glykol und Wasser giebt, es bilden sich jedoch dabei auch noch andere Verbindungen, die ich aber, wegen Mangel an Substanz, nicht näher untersuchen konnte, besonders gilt diess von den bei höheren Temperaturen siedenden Producten.

Wenn der Diäthylenalkohol, welcher bei 245° siedet, übergegangen ist, steigt das Thermometer fortwährend und