

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIV. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure;

von *Carl Glaser*.

Dritte Abhandlung.

In der vorhergehenden Abhandlung über Zimmtsäure-derivate *) habe ich die Verbindungen beschrieben, welche durch Addition von unterchloriger oder unterbromiger Säure zu Zimmtsäure entstehen; dieselben sind als *substituirt*e *Phenylmilchsäuren* betrachtet worden. Von diesen Verbindungen ausgehend wurde durch Rücksubstitution der Haloide durch Wasserstoff die entsprechende normale Säure, die *Phenylmilchsäure*, isolirt; durch Abspaltung von ClH oder BrH konnte eine *Phenyl-oxyacrylsäure* erhalten werden; die normalen oder die substituirt'en *Phenylmilchsäuren* lieferten endlich bei Behandlung mit Chlor- oder Bromwasserstoff *Substitutionsproducte der Phenylpropionsäure* durch Ersetzung der Hydroxylgruppe durch das Haloïd.

So gaben die *Phenylchlormilchsäure* mit *Bromwasserstoff* und die *Phenylbrommilchsäure* mit *Chlorwasserstoff* zwei Säuren, die als *Phenylchlorbrompropionsäuren* bezeichnet

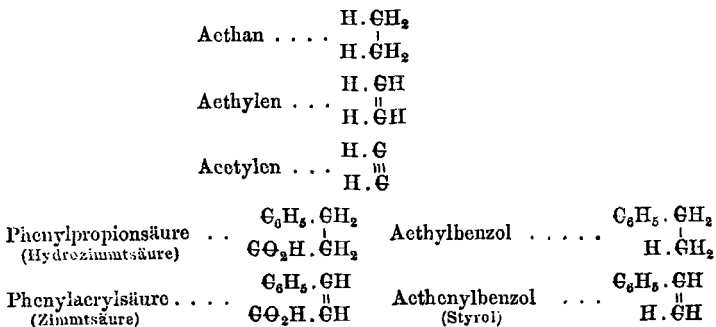
*) Diese Annalen CXLVII, 78.

wurden. Da in dem Verhalten derselben keine Unterschiede bemerkt werden konnten, wurden dieselben für identisch gehalten, aus ihrer Identität gefolgert, daß Cl und Br mit demselben Kohlenstoffatome in Bindung stehe und hieraus endlich der weitere Schlufs gezogen, in der Zimmtsäure sei ein Kohlenstoffatom, welches zwei freie Affinitäten trage.

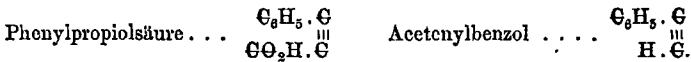
Die weiteren Ergebnisse meiner Untersuchungen über diese aromatische Säure waren nicht nur nicht dazu angethan, diese Ansicht zu bestätigen, sie zwingen mich im Gegentheil dazu, die von Erlenmeyer *) vorgeschlagene Formel als den richtigsten Ausdruck für die Constitution der Zimmtsäure anzuerkennen.

Im Nachfolgenden werde ich die Säure beschreiben, welche durch Entziehung zweier Wasserstoffatome aus der Zimmtsäure erhalten werden konnte. Ich habe dieselbe *Phenylpropionsäure* genannt; dieser Säure entspricht ein Kohlenwasserstoff, der als *phenylirtes Acetylen* anzusehen ist und welcher aus dem Aethylbenzol und dem Styrol durch Wasserstoffentziehung gleichfalls gebildet wird.

Die Zusammengehörigkeit dieser Körper unter sich und ihre Verwandtschaft zu den vom Aethan derivirenden Kohlenwasserstoffen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:



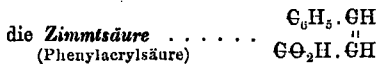
*) Erlenmeyer, diese Annalen CXXXVII, 327.



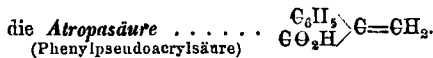
Die verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Gruppen werden bei der folgenden Beschreibung der Bildung und Eigenschaften der Phenylpropionsäure und des Acetylnylbenzols noch mehr hervortreten, und es wird kein Zweifel darüber bleiben, daß, so lange man sich das Aethylen nach dem Schema $\text{C}\text{H}_2=\text{C}\text{H}_2$ constituirt denken wird, die Zimmtsäure durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ausgedrückt werden muß.

I. Phenylpropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$.

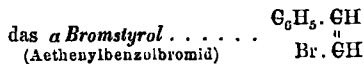
Man kennt zwei isomere Säuren, welche der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$ entsprechen. Es sind dies :



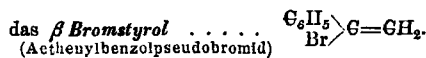
und



Denkt man sich die Carbonylgruppen in beiden Säuren durch Br ersetzt, so entstehen zwei isomere gebromte Kohlenwasserstoffe; es sind dies aller Wahrscheinlichkeit nach :



und



Als α *Bromstyrol* ist der gebromte Kohlenwasserstoff anzusehen, der aus dem Styrolbromür durch Zersetzung mit weingeistigem Kali sich bildet; denn er liefert nach Swarts beim Behandeln mit Natrium und Kohlensäure *Zimmtsäure*. Die isomere Verbindung, welche beim Kochen der Phenylbibrompropionsäure mit Wasser entsteht*), also

*) Siehe diese Annalen CXLVII, 84.

das Bromatom ebenfalls in der Seitenkette enthält, ist demnach durch die zweite der obigen Formeln auszudrücken und als β *Monobromstyrol* zu bezeichnen.

In der Hoffnung, durch Ersetzung des Haloïds durch Carbonyl in dem β Bromstyrol eine Synthese der Atropasäure ausführen zu können, liefs ich auf die gebromte Verbindung Natrium und Kohlensäure einwirken, und war überrascht, eine neue Säure zu erhalten, der nicht die Formel $C_9H_8O_2$ zukam, sondern die zwei Wasserstoffatome weniger im Molecul enthielt. Ich fand dann, dafs dieselbe Säure $C_9H_6O_2$ aus der α Bromzimmtsäure $C_9H_7BrO_2$ durch Abspaltung von BrH erzeugt werden kann, und bezeichnete die neue Säure als *Phenylpropioisäure*, weil sie ihrem ganzen Verhalten nach zur Phenylpropionsäure in demselben Verhältnisse steht, wie die von Overbeck*) auf ähnliche Weise erhaltene Stearolsäure zur Stearinsäure.

1) *Bildung der Phenylpropioisäure aus dem β Bromstyrol.*

Bei Ausführung der im Folgenden beschriebenen Reaction wurden im Allgemeinen die von Kekulé**) gegebenen Anweisungen zur Synthese aromatischer Säuren aus gebromten Kohlenwasserstoffen befolgt.

30 Grm. wohlgetrockneten β Bromstyrols wurden mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers versetzt, die erforderliche Menge Natrium in feingeschnittenen Scheiben zugegeben und durch die in einem langhalsigen Ballon befindlichen Reagentien ein mäfsiger Strom trockener Kohlensäure geleitet. Ich fand es zweckmäfsig, das Ausmündungsrohr für die Kohlensäure einige Centimeter unter Quecksilber tauchen zu lassen, um einen gewissen Druck im Apparate

*) Overbeck, diese Annalen CXL, 39.

**) Kekulé, diese Annalen CXXXVII, 178.

zu haben. Sobald der Kolbeninhalt sich zu erwärmen beginnt, muß einer heftigen Reaction durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser vorgebeugt werden. Nach beendeter Einwirkung wird die breiige Masse auf ein Filter gegeben und einigemale mit Aether gewaschen, um harzige Nebenproducte auszuziehen. Man preßt den Salzurückstand gut aus und vertheilt den Pressrückstand auf einem flachen Teller, den man zur Oxydation überschüssigen Natriums der Luft aussetzt. Die Salze werden dann in Wasser gelöst und durch ein nasses Filter filtrirt; aus dem Filtrate fällt Salzsäure die neugebildete Säure in gelblichen Flocken. Zur Reinigung derselben wurde das Barytsalz dargestellt, durch Anwendung von Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryums als Carbonat ein großer Theil der Unreinigkeiten eliminirt, die Säure von Neuem gefällt und schließendlich durch Umkrystallisiren aus Wasser und Schwefelkohlenstoff vollkommen rein erhalten. Zwei gelungene Operationen der Art lieferten zusammen etwa 10 Grm. reiner Phenylpropionsäure.

Die *Phenylpropionsäure* aus Schwefelkohlenstoff oder aus Wasser krystallisirt bildet seidenglänzende, lange weiße Nadeln, die bei 136 bis 137° schmelzen und schon bei dieser Temperatur in langen weißen Nadeln sublimiren. Unter Wasser schmilzt die Säure bei etwa 80° zu einem farblosen Oele, das sich bei weiterem Erwärmen löst. Die heiße wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig getrübt und erfüllt sich dann mit den oben beschriebenen blendend weißen Nadeln. Dieselben sind in Aether und namentlich in Alkohol sehr leicht löslich.

Die so gewonnene Phenylpropionsäure gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlen :

- 0,2208 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,5969 CO_2 und 0,0855 H_2O .
- 0,2059 Grm. Substanz gaben 0,5588 CO_2 und 0,0793 H_2O .

Hieraus berechnen sich :

| | berechnet | | gefunden | |
|--------------|-----------|---------|----------|-------|
| C_9 | 108 | 73,96 | 73,72 | 73,98 |
| H_6 | 6 | 4,12 | 4,11 | 4,09 |
| O_2 | 32 | 21,92 | — | — |
| | 146 | 100,00. | | |

Die Zusammensetzung der so erhaltenen Säure läßt sich demnach durch die Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ ausdrücken.

Das *Baryumsalz* der neuen Säure wurde durch allmähliches Verdunsten einer mäßig concentrirten Lösung über H_2SO_4 gewonnen und dabei zwei verschiedene Formen beobachtet, die sich durch den Krystallwassergehalt unterscheiden. Das Salz $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ schied sich bei niedriger Lufttemperatur in breiten Blättern ab; bei gewöhnlicher Temperatur wurden breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln von der Zusammensetzung $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Analysen :

- I. Breite, dünne, zu Gruppen vereinigte Blätter; lufttrocken :

0,4306 Grm. Substanz verloren nach 5stündigem Trocknen im Luftstrom bei 110 bis 112° 0,0492 Wasser, entsprechend 11,42 pC. H_2O .

0,3814 Grm. Substanz gaben 0,2087 $\text{BaSO}_4 = 32,16$ pC. Ba.

Demnach :

| | gefunden | berechnet |
|----------------------|----------|-----------|
| H_2O | 11,42 | 11,23 |
| Ba | 32,16 | 32,04 |

für die Formel : $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$.

- II. Platte, zu Büscheln vereinigte Nadeln; lufttrocken :

0,3510 Grm. Substanz verloren nach 5stündigem Trocknen bei 110 bis 112° 0,0284 Wasser oder 8,09 pC. H_2O .

0,3226 Grm. Substanz gaben 0,1754 BaSO_4 oder 31,97 pC. Ba.

Demnach :

| | gefunden | berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| H ₂ O | 8,09 | 8,12 |
| Ba | 31,97 | 32,04. |

Das Silbersalz dieser Säure bildet einen weissen flockigen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag.

Nachdem durch die Analysen der freien Säure sowie ihres Baryumsalzes ihre Zusammensetzung der Formel C₉H₆O₂ entsprechend gefunden worden war, behandelte ich dieselbe mit Brom, mit nascirendem Wasserstoff, sowie mit Oxydationsmitteln, um Aufschluss über ihre Constitution zu erhalten. Hierbei ergab sich, dass die Phenylpropionsäure 4 Bromatome aufnimmt, ferner, dass sie durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen in Phenylpropionsäure übergeführt werden kann, endlich, dass mit Leichtigkeit Benzoësäure aus ihr erhalten wird.

Verhalten gegen Brom. — Beim Einführen der Phenylpropionsäure in eine Bromatmosphäre schmilzt dieselbe und wird nach beendigter Reaction in eine krystallinische Masse verwandelt, ohne dass merkliche Mengen von Bromwasserstoffsäure auftreten.

1,57 Grm. Phenylpropionsäure wurden auf einem Uhrglas in eine Glocke gebracht, in welcher sich ein Schälchen mit Brom befand. Nach beendigter Einwirkung wurde das Uhrglas mit dem Bromadditionsproduct zur Entfernung überschüssigen Broms in eine Glocke über Aetzkalk gestellt und dann gewogen. Die Schale hatte um 3,72 Grm. zugenommen. Für eine Aufnahme von 2 Mol. Br würde sich eine Zunahme von 3,44 Grm. berechnen.

Die neue Säure hatte demnach 4 Atome Brom aufgenommen; das entstandene Product glich in seinem Verhalten gegen kochendes Wasser vollständig der Phenylbibrompropionsäure, und ich sehe daher dasselbe als eine Phenyltetrabrompropionsäure an; auf die weitere Untersuchung des nur

schwierig und schlecht krystallisirenden Körpers habe ich Verzicht geleistet.

Verhalten gegen Natriumamalgam. — Ein Theil der synthetisch gewonnenen Phenylpropionsäure wurde mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung behandelt; unter starker Wärmeentwicklung tritt eine Reaction ein, deren Beendigung sich durch reichliche Wasserstoffentwicklung zu erkennen giebt. Beim Uebersättigen der stark alkalisch reagirenden Lösung mit Salzsäure schieden sich Oeltropfen aus, die bald erstarrten. Die neugebildete Säure wurde in ein Baryumsalz übergeführt, das beim Eindampfen über Schwefelsäure aus platten Nadeln gebildete Gruppen absetzte.

Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben dieselben folgende Zahlen bei der Analyse :

0,4892 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 130° 0,0386 Wasser, entsprechend 7,89 pC. H₂O.

0,4506 Grm. Substanz gaben 0,2429 BaSO₄ oder 31,67 pC. Ba.

Für *hydrozimmtsaures Baryum* (C₉H₉O₂)₂Ba + 2H₂O berechnen sich 7,64 pC. H₂O und 31,49 pC. Ba.

Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure glich der Phenylpropionsäure in allen Eigenschaften; ihr Schmelzpunkt lag bei 45 bis 46°, während für Hydrozimmtsäure derselbe bei 47° bestimmt wurde.

Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Phenylpropionsäure wird von chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit Leichtigkeit oxydirt; aus der erkalteten Lösung scheidet sich Benzoësäure in flachen Nadeln ab, die nach dem Sublimiren den Schmelzpunkt 119 bis 120° zeigten.

Die Reaction, nach welcher sich die Säure C₉H₆O₂ aus dem β-Bromstyrol C₈H₇Br mit Na und CO₂ bildet, war unverständlich, bis mir die Eigenschaften des Acetylnylbenzols C₈H₆ den Schlüssel zum Verständnifs derselben gaben. Wie nämlich weiter unten gezeigt werden soll, liefert dieser

Kohlenwasserstoff mit Natrium und Kohlensäure phenylpropion-saures Natrium. Bei Bildung desselben Salzes aus dem Bromstyrol erscheint es wahrscheinlich, dafs zuerst unter Abspaltung von HBr Acetenylbenzol entstand, das bei Gegenwart von Natrium und Kohlensäure in die Phenylpropion-säure überging.

2) *Bildung der Phenylpropion-säure aus der α Bromzimmtsäure.*

Da die Phenylpropion-säure sich von der Zimmtsäure durch einen Mindergehalt von H_2 unterscheidet, so lag die Vermuthung nahe, dafs sie sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus einer der beiden Monobromzimmtsäuren bilden würde; bekanntlich hat Overbeck *) in derselben Weise eine Ueberführung der Bromölsäure in die Stearolsäure erzielt. Ich fand nun in der That, dafs beide Bromzimmtsäuren beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromkalium abscheiden, und zwar wird die α Bromzimmtsäure durch diese Behandlung in phenylpropion-saures Kalium übergeführt; aus der β Bromzimmtsäure erhält man das Kalisalz einer öligen Säure, eine Reaction, auf welche schon Erlenmeyer **) aufmerksam gemacht hat und von deren Verfolgung ich daher Abstand genommen habe.

Ich glaubte anfänglich, die Isolirung der α Bromzimmtsäure umgehen zu können, und hoffte durch die Einwirkung überschüssigen Kali's auf die Phenylbibrompropion-säure unter Abspaltung von 2 HBr direct Phenylpropion-säure zu bekommen; unter den hierbei entstehenden Producten ist nun allerdings die Phenylpropion-säure nachzuweisen; sie entsteht aber blofs in geringer Menge und ist schwer von den Nebenproducten zu trennen.

*) Overbeck, diese Annalen CXL, 39.

**) Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1866, 747.

Bei der Darstellung der isomeren Bromzimmtsäuren zu diesen Versuchen erhielt ich weitaus die größte Menge an β Bromzimmtsäure. Da ich aber früher schon eine bequeme Methode zur Umwandlung derselben in die α Säure gefunden hatte, so konnte ich dieselbe hier mit Vortheil benutzen. Ich habe so circa 100 Grm. β Bromzimmtsäure durch Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure in α Bromzimmtsäure verwandelt.

Zur Darstellung der Phenylpropioisäure aus α Bromzimmtsäure wird letztere Verbindung in wenig heissem Alkohol gelöst und heisse concentrirte alkoholische Kalilösung im Ueberschusse zugegeben. Es wird nun so lange auf dem Wasserbade gekocht, bis die entstandene feste Masse von bromzimmtsaurem Kali flüssig geworden ist und sich dafür ein krystallinischer Absatz von Bromkalium gebildet hat. Man dampft nun auf dem Wasserbade zur Trockne ein, löst in kaltem Wasser, filtrirt durch ein nasses Filter und fällt die Phenylpropioisäure, die wie oben weiter gereinigt wird.

Die in blendend weissen Nadeln erhaltene Säure zeigt denselben Schmelzpunkt, wie die synthetisch erhaltene Phenylpropioisäure.

Von den Salzen wurde namentlich das gut characterisirte Baryumsalz der Phenylpropioisäure in größeren Mengen mit etwa 50 Grm. reiner Säure dargestellt. Beim langsamen Abkühlen einer heifs gesättigten Lösung dieses Salzes wurden schöne quadratische Tafeln erhalten von der Zusammensetzung $(C_9H_5O_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$; das wasserfreie Salz erhält man in feinen Nadeln beim Kochen eines der wasserhaltigen mit starkem Alkohol. Auch das oben beschriebene Salz $(C_9H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$ wurde beim Verdunsten über Schwefelsäure in denselben charakteristischen Formen erhalten.

Phenylpropioislaures Baryum, $(C_9H_5O_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$;
schöne quadratische Tafeln; lufttrocken.

Wasserbestimmung: 4,6115 Grm. Substanz wurden im Luftstrome bei 110 bis 112° getrocknet. Verlust 0,1040 Grm., entsprechend 2,25 pC. aq.

Für obige Formel berechnet 2,06 pC. H_2O .

Baryumbestimmung: 0,3808 Grm. des bei 112° getrockneten Salzes gaben 0,2052 $BaSO_4$, entsprechend 31,66 pC. Ba .

Für obige Formel berechnen sich 32,04 pC. Ba .

Das *phenylpropioislaure Kalium* ist ein in Wasser sehr lösliches Salz; beim Abdampfen dieser Lösung hinterbleibt es in Form eines weissen krystallinischen Pulvers. Nach dem Trocknen bei 100° im Luftstrome giebt es bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,3052 Grm. Substanz gaben 0,1444 K_2SO_4 , entsprechend 21,24 pC. Ka .
2. 0,3095 Grm. Substanz gaben 0,1482 K_2SO_4 , entsprechend 21,50 pC. Ka .

Für die Formel $C_9H_5O_2Ka$ berechnen sich 21,27 pC. Ka .

Das *phenylpropioislaure Ammoniak* krystallisirt in farblosen, unregelmäßig gekreuzten Prismen.

Das *phenylpropioislaure Kupfer*, $(C_9H_5O_2)_2Cu + 4H_2O$. Beim Vermischen der Lösungen eines phenylpropioislauren Salzes mit Kupfersulfat entsteht ein Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein in kleinen blauen rhombischen Blättchen erhalten werden kann. Dieselben werden bei 80 bis 90° schön grün unter Wasserverlust; gleichzeitig geht aber CuO_2 weg und das Salz riecht nach Acetylnbenzol. Eine Wasserbestimmung war daher nicht ausführbar.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

1. 0,1811 Grm. Substanz gaben 0,0342 CuO oder 12,54 pC. Cu .
 2. 0,2606 Grm. Substanz gaben 0,0495 CuO oder 12,62 pC. Cu .
- Die Formel $(C_9H_5O_2)_2Cu + 4H_2O$ verlangt 12,73 pC. Cu .

Phenylpropionsäures Silber, $C_9H_5O_2Ag$, ist ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zahlen gab :

0,3022 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,1298 Ag oder 42,98 pC. Ag.

Für die Formel $C_9H_5O_2Ag$ berechnen sich 42,68 pC.

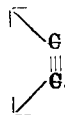
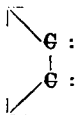
Eine mäßig verdünnte Lösung des phenylpropionsäuren Kaliums giebt ferner mit *Bleiacetat* einen amorphen weissen Niederschlag, mit *Eisenchlorid* eine gelbe Färbung.

3) Constitution der Phenylpropionsäure.

Die vorliegenden, in Obigem entwickelten Thatsachen geben die entschiedensten Anhaltspunkte zur Feststellung der Structur der Phenylpropionsäure.

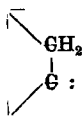
Aus der empirischen Formel $C_9H_5O_2$ können zwei typische Reste ausgeschieden werden, der Benzolrest C_6H_5 und der Ameisensäurerest CO_2H ; es bleibt demnach noch übrig ein Paar von Kohlenstoffatomen, C_2 , das als Bindeglied der beiden Reste fungirt, aber selbst mit anderen Atomen nicht gesättigt ist.

Zur Erklärung dieser beiden ungesättigten Kohlenstoffatome sind, auf dem Princip der constanten Atomigkeit fußend, nur zwei Hypothesen möglich. Entweder sind je zwei Affinitäten dieser beiden Kohlenstoffe ungesättigt, oder aber die beiden Kohlenstoffatome sind durch je drei Affinitäten mit einander verbunden; diese Ansichten lassen sich durch folgende Formeln wiedergeben :



Beide Annahmen erklären die Verbindungsfähigkeit der Phenylpropionsäure mit 4Br oder 4H; indess ist doch erstere Anschauungsweise unwahrscheinlich. Wenn man auch für

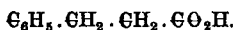
das entsprechende Mittelglied der Zimmtsäure noch annehmen konnte, es habe folgende Constitution :



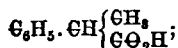
so ist doch die Hypothese zu gewagt, daß zwei benachbarte Kohlenstoffatome mit freien Affinitäten existiren könnten, ohne daß sofort eine gegenseitige Sättigung derselben eintreten würde. Letztere Ansicht erscheint demnach viel plausibeler und hiernach gestaltet sich die atomistische Constitutionsformel der Phenylpropionsäure wie folgt :



Diese Argumentation hat nicht nur Bedeutung für die Entwicklung der Formel der Phenylpropionsäure, sondern sie ist auch wichtig für die Structur sämtlicher Zimmtsäure-derivate. Ich hatte früher die Ansicht, die Hydrozimmtsäure sei eine normale Phenylpropionsäure, als die einfachste, der durch keine Thatsache widersprochen wurde, angenommen und folgende Structurformel für dieselbe gegeben :



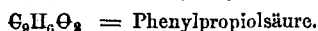
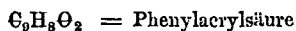
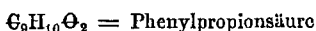
Gleichwohl war dadurch nicht ein etwaiger Einwurf widerlegt, dieselbe als *Phenylpseudopropionsäure* aufzufassen :



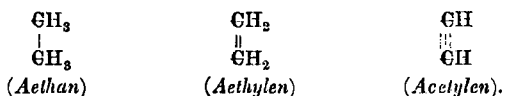
eine Säure dieser Constitution wäre aber unfähig, ohne vollständige Umlagerung ihrer Atome, durch fortgesetzte Wasserstoffentziehung eine solche Condensation des Bindeglieds zwischen dem Benzol und dem Ameisensäurerest zu erleiden, wie für die in Rede stehenden Säuren wahrscheinlich gemacht wurde.

II. Acetylnbenzol oder Phenylacetylen, C_8H_6 .

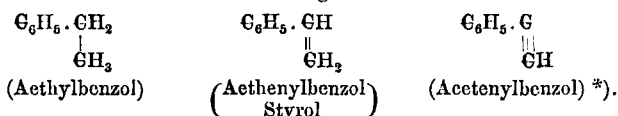
Die im Vorhergehenden mehrfach besprochenen Säuren bilden eine natürliche Reihe, deren Glieder bei demselben Kohlenstoffgehalte einen um H_2 verschiedenen Wasserstoffgehalt zeigen.



Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß diese Regelmäßigkeit ihre Erklärung in der zunehmenden Condensation der mittleren Kohlenstoffatome findet und daß sie demnach dieselbe ist, wie in folgenden Kohlenwasserstoffen :



Von den Phenylderivaten dieser Kohlenwasserstoffe sind nur die beiden ersten bekannt; ich stellte mir die Aufgabe, auch das phenylirte Acetylen darzustellen und so die entsprechende Reihe zu vervollständigen :



Die Theorie deutete zunächst zwei Wege an, diese Aufgabe zu lösen. Durch Abspaltung von C_2O_2 aus der Phenylpropionsäure mußte ein Kohlenwasserstoff dieser Constitution gewonnen werden, oder aber derselbe mußte durch Wasserstoffziehung aus dem Styrol entstehen. Beide Annahmen fanden ihre experimentelle Bestätigung, und die dabei erhaltenen Resultate sind eine wichtige Stütze für die Hypothese, die ich meinen Betrachtungen zu Grunde gelegt habe.

*) Bezüglich der Nomenclatur habe ich die von A. W. Hofmann gemachten zweckmäßigen Vorschläge befolgt. (Siehe Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1865, 413.)

1) Bildung des Acetylnbenzols aus der Phenylpropionsäure.

Die drei Säuren, die schon mehrfach im Zusammenhang erwähnt wurden, zeigen eine mit dem Wasserstoffgehalte abnehmende Beständigkeit.

So erleidet die Phenylpropionsäure beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 260° noch keine merkliche Veränderung. Zimmtsäure wird schon bei erheblich niedriger Temperatur in Styrol und CO₂ zerlegt. Eine vollständige Spaltung der Phenylpropionsäure in Acetylnbenzol und Kohlensäureanhydrid findet schon bei 120° statt*).

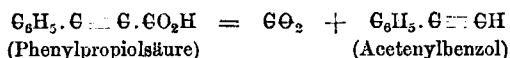
Die Spaltung der Phenylpropionsäure in CO₂ und den neuen Kohlenwasserstoff findet für geringe Mengen schon beim Kochen der freien Säure oder ihrer Salze mit Wasser statt; wenigstens wird der eigenthümliche aromatische Geruch des Acetylnbenzols dabei immer sehr bemerklich.

Eine glattere Spaltung der Phenylpropionsäure wurde erreicht beim Einschließen derselben mit Wasser in ein starkes Glasrohr, das auf 120° erhitzt wurde. Die ziemlich leicht in Wasser lösliche Phenylpropionsäure war nach einigen Stunden verschwunden und hatte einem gelblichen, auf dem

*) Die gesetzmäßige Abnahme der Beständigkeit dieser Säuren könnte man sich folgendermaßen erklären. In der *Phenylpropionsäure*, $C_6H_5.C \equiv C.CO_2H$, ist das mit dem Ameisensäurerest in Bindung stehende Kohlenstoffatom mit seinen drei anderen Affinitäten an *Kohlenstoff* gebunden. Es erscheint daher plausibel, anzunehmen, daß der Verwandtschaft dieses Atoms für Kohlenstoff so vollständig Genüge geleistet wurde, daß eine Tendenz vorherrschen muß, wenigstens eine der Affinitäten durch ein anderes Element, hier durch Wasserstoff, zu sättigen. In der *Phenylacrylsäure*, $C_6H_5.CH = CH.CO_2H$, ist das mit dem Carbonyl in Bindung stehende Kohlenstoffatom nur mit zweien seiner Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, es hält daher eben diese Carbonylgruppe etwas fester; in der *Phenylpropionsäure* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ erreicht diese Beständigkeit den Höhepunkt, da die Kohlenstoffatome der Seitenkette in normaler Weise an einander gereiht sind.

Wasser schwimmenden Oele Platz gemacht. Beim Oeffnen der Röhre entwich reine Kohlensäure und bei der Destillation mit Wasser erhielt man farblose Oeltropfen, die den eigenthümlichen Geruch des Acetylnbenzols besaßen und auch die unten zu beschreibenden charakteristischen Metallfällungen gaben.

Diese Zersetzung wird durch folgende einfache Gleichung ausgedrückt :



Eine bequemere Methode zur Darstellung des phenylirten Acetylns bietet die trockene Destillation des Barytsalzes der Phenylpropionsäure. In der obigen Beschreibung dieses Salzes habe ich schon erwähnt, daß dasselbe insofern unbeständig ist, als es schon bei 115° unter eintretender brauner Färbung anfängt nach Acetylnbenzol zu riechen. Erhitzt man dann etwas höher, so tritt eine plötzliche Reaction durch die ganze Masse ein; es scheidet sich Kohle aus und man erhält geringe Mengen hoch siedender Destillationsproducte. Um die von selbst sich fortpflanzende heftige Reaction zu vermeiden, habe ich dem Barytsalz sein doppeltes Gewicht Sand oder Natronkalk zugesetzt, die Mischung in eine Anzahl weiter Reagenröhren vertheilt und dieselben vor der Lampe zu einem geneigten Schnabel ausgezogen. Diese Röhren wurden dann in eine Rinne von Drahtnetz gelegt, der Schnabel mit einer Kühlröhre verbunden und gelinde erhitzt. Es destillirten reichliche Mengen eines schwach gelblich gefärbten Kohlenwasserstoffs, gemischt mit Wasserdämpfen über. Das Destillat wurde mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Bei der Rectification ging die Hauptmenge bei 130 bis 160° über und konnte durch fractionirtes Destilliren zum größten Theil auf den constanten Siedepunkt 139 bis 140° gebracht werden.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff gab bei der Analyse mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome folgende Zahlen :

1. 0,1300 Grm. Substanz gaben 0,0736 H_2O und 0,4473 CO_2 .
2. 0,1047 Grm. Substanz gaben 0,0608 H_2O und 0,3607 CO_2 .

Oder auf Procente berechnet :

| | berechnet | | gefunden | |
|----------|-----------|--------|----------|---------|
| C_8 | 96 | 94,12 | 93,83 | 93,93 |
| H_6 | 6 | 5,88 | 6,00 | 6,16 |
| C_8H_6 | 102 | 100,00 | 99,83 | 100,09. |

Um über die Moleculargröße der neuen Verbindung keinen Zweifel zu lassen, wurde ferner eine *Dampfdichtebestimmung* des Acetylnylbenzols ausgeführt, und zwar nach der Gay-Lussac'schen Methode mit einem Apparate, der nach den Angaben von Carius für hohe Temperaturen eingerichtet war.

| | |
|----------------------------------|---------------|
| Angewendete Substanz | = 0,1191 Grm. |
| Temperatur des Luftbades | = 165° |
| Volumen des Dampfes | = 56,6 CC. |
| Differenz der Quecksilberniveaus | = 240 MM. |
| Barometerstand bei 9,5° C. | = 766,5 MM. |

Hieraus ergibt sich :

Für C_8H_6 berechnete Dichte : 3,532 ; gefundene : 3,701.

Die Zusammensetzung des Acetylnylbenzols ist demnach durch die Formel C_8H_6 auszudrücken.

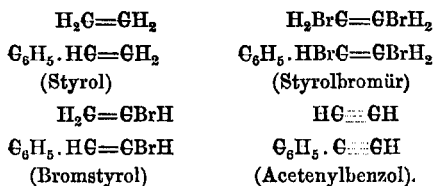
2) Bildung des Acetylnylbenzols aus dem Styrol.

Ich hatte mich oben dahin ausgesprochen, dafs der neue Kohlenwasserstoff zum *Acetylen* in derselben Beziehung stehe, wie das *Styrol* zum *Aethylen*. Es war demnach zu erwarten, dafs seine Bildung in derselben Weise stattfinden würde, wie Acetylen aus Aethylen entsteht.

In der That konnte das Bibromür des Styrols durch weingeistiges Kali eben so einfach in *Acetylnylbenzol* umge-

wandelt werden, wie das Aethylenbromür mit demselben Reagens in Acetylen.

Die nachfolgenden Formeln lassen den Parallelismus dieser Reactionen hervortreten :



Styrolbromür, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$. — Diese Verbindung wurde schon durch Blyth und Hofmann*) durch directe Einwirkung von Brom auf Styrol erhalten; trotz guter Abkühlung läßt sich dabei eine kleine Erwärmung nicht vermeiden, und als Folge davon finden secundäre Reactionen statt, die das Hauptproduct verunreinigen. Ich habe deshalb folgender Darstellungsweise den Vorzug gegeben. 150 Grm. reines Styrol wurden mit etwa dem gleichen Gewichte Chloroform gemischt in einen geräumigen Kolben gegeben, der sich in Eiswasser befand. Aus einer mit Glashahn versehenen Bürette liefs man das Brom tropfenweise in die Mischung einfließen, während dieselbe durch öfteres Schütteln in Bewegung gehalten wurde. Die braunrothe Farbe des Broms verschwand in der Flüssigkeit, im Anfange sehr rasch, gegen Ende der Operation langsamer, und nachdem die berechnete Menge zugesetzt worden war, blieb dieselbe dauernd. Nach dem völligen Erkalten der Mischung, die sich durch die Reaction etwas erwärmt hatte, war die Flüssigkeit mit einem Krystallbrei erfüllt, der in einem Tuche ausgepresst und dann auf Fließpapier vertheilt der Luft ausgesetzt wurde. Die Anfangs gelbliche Masse nahm durch Verflüchtigung des Broms eine schneeweiße Farbe an. Auch die abfiltrirte

*) Blyth und Hofmann, diese Annalen LIII, 297.

chloroformhaltige Lösung des Styrolbromürs hinterliefs nach dem Verdunsten noch ein sehr reines Product.

Zur Umwandlung in *Monobromstyrol* wurde das Styrolbromür in einem geräumigen Kolben mit kochendem Alkohol übergossen, in dem sich ein geringer Theil des Bromürs löste. Eine concentrirte alkoholische Kalilösung wurde dann portionenweise unter Umschütteln zugegeben; die Masse erwärmte sich dabei stark, und statt des Styrolbromürs, das nach und nach verschwand, schied sich eine beträchtliche Menge von Bromkalium aus; es wurde schliesslich nach dem Zusetzen von überschüssiger Kalilösung zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit mit vielem Wasser gemischt. Das Monobromstyrol fällt dabei als schweres gelbes Oel zu Boden und wird nach dem Absitzen mittelst eines Scheidetrichters von der überschüssigen Flüssigkeit getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet.

Das Monobromstyrol ist ein gelbliches schweres Oel von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch; es ist nicht unzersetzt destillirbar, indem sich in höherer Temperatur der bei Weitem grösste Theil in ein dem Metastyrol ähnliches Harz verwandelt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung wurde kein Bromkalium mehr abgeschieden.

Um aus dem Bromstyrol endlich die durch die Gleichung :

$$C_6H_5.GH=CHBr + KHO = C_6H_5.C\equiv CH + KBr + H_2O$$

ausgedrückte Umwandlung zu bewerkstelligen, wurde dasselbe mit gepulvertem Kalihydrat und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt; nach etwa einer Stunde schien die Zersetzung beendet; es hatte sich viel Bromkalium gebildet und die Flüssigkeit etwas dunkler gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck wahrnehmbar; die Flüssigkeit roch stark nach Acetenylbenzol. Die sämtlichen Röhreninhalte wurden nun in Wasser gegossen, das überschüssiges Kalihydrat und Bromkalium auflöst, den neuge-

bildeten Kohlenwasserstoff aber als braunes, oben auf schwimmendes Oel abscheidet. Diese ganze Masse wurde der Destillation im Dampfströme unterworfen, wobei Anfangs Weingeist mit überging, der das Acetenylbenzol in Auflösung hielt, später aber eine wässerige Schicht erhalten, auf welcher der Kohlenwasserstoff als leichtes Oel schwamm; gegen Ende der Operation traten geringe Mengen schwerer flüchtiger Producte auf, die im Wasser untersanken. Dieselben erwiesen sich noch als bromhaltig und wurden mit der übrigen Masse nicht vereinigt. Die ersten Antheile der Destillation, mit viel Wasser gemischt, schieden das Phenylacetylen als aufschwimmendes farbloses Oel ab, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und nach einigen Rectificationen vollkommen rein, zwischen 139 und 140° siedend erhalten wurde.

Bei der Analyse dieses Präparates ergaben sich folgende Zahlen :

0,1291 Grm. Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoff verbrannt gaben 0,0721 Wasser und 0,4469 CO_2

und hieraus :

| | berechnet | | gefunden |
|------------------------|-----------|--------|----------|
| C_8 | 96 | 94,12 | 94,39 |
| H_6 | 6 | 5,88 | 5,91 |
| C_8H_6 | 102 | 100,00 | 100,30. |

Das aus dem Styrol dargestellte Acetenylbenzol wurde auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem aus Phenylpropionsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch befunden.

3) *Metallverbindungen des Acetenylbenzols und deren Umwandlungen (Diacetenylphenyl; Synthese der Phenylpropionsäure).*

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sind bekanntlich durch die Fähigkeit characterisirt, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszuwechseln, und deswegen mit gewissen

Metallsolutionen unlösliche Doppelverbindungen zu geben. Bei dem Acetylnbenzol findet diese Metallsubstitution mit großer Leichtigkeit statt und die Metallverbindungen sind sehr gut characterisirt. Dieses merkwürdige Verhalten stemmelt den neuen Kohlenwasserstoff auf das Entschiedenste zu einer Acetylenverbindung, wenn anders die Bildungsweisen desselben noch einen Zweifel über seine Constitution hätten aufkommen lassen.

Silberverbindung des Acetylnbenzols. — Eine sehr verdünnte weingeistige Lösung des Acetylnbenzols wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat versetzt, der sofort entstehende dicke gallertartige weisse Niederschlag ausgepresst und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen desselben im Vacuum über Schwefelsäure stellte derselbe ein hellgraues Pulver dar, welches bei einer Silberbestimmung folgende Zahlen gab *) :

1. 0,1237 Grm. Substanz gaben 0,0639 Ag.
2. 0,1323 Grm. Substanz gaben a. 0,0908 AgCl
und zu Silber reducirt b. 0,0682 Ag.

Hieraus berechnet sich :

| | gefunden | | |
|--|----------|-------|--------|
| | 1. | 2 a. | 2 b. |
| für die Formel $2(C_8H_5Ag) + Ag_2O$ 51,54 Ag | 51,65 | 51,63 | 51,53. |

Demnach kommt dieser Silberverbindung die Formel $2(C_8H_5Ag) + Ag_2O$ zu und entspricht dieselbe einer Verbindung des Acetylen, welcher die Formel $2(C_2HAg) + Ag_2O$ zukommt.

Diese Silberverbindung ist in Wasser und Alkohol außerordentlich schwer löslich, und Spuren von Acetylnbenzol können daher durch dieselbe leicht erkannt werden. Von

*) Die Silberbestimmungen wurden durch Erhitzen der Substanz mit HCl und Reduction des erhaltenen AgCl im Wasserstoffstrom ausgeführt.

Salzsäure wird der Niederschlag leicht zersetzt, indem sich Chlorsilber und Acetylnylbenzol bildet. Beim Erhitzen über 100° zersetzt sich die Silberverbindung unter Verpuffung.

Kupferverbindung des Acetylnylbenzols. — Wird eine verdünnte weingeistige Lösung von Acetylnylbenzol mit einer mit Alkohol versetzten Lösung von ammoniakalischem Kupferchlorür versetzt, so fällt ein hellgelber flockiger Niederschlag, der durch Auspressen und Auswaschen mit Alkohol und Wasser gereinigt werden kann; ammoniakhaltige Flüssigkeiten müssen dabei vermieden werden, da er sich bei Zutritt von Luft damit verändert.

Das im Vacuum und über Schwefelsäure getrocknete hellgelbe Pulver gab bei der Analyse die folgenden Resultate :

1. 0,2746 Grm. Substanz gaben 0,1043 Cu *).
2. 0,3312 Grm. Substanz gaben 0,7096 CO_2 und 0,0994 H_2O .

Hieraus berechnet sich :

| | borechnet | | gefunden | |
|----------------|-----------|---------|----------|-------|
| | 1. | 2. | 1. | 2. |
| C ₈ | 96 | 58,39 | — | 58,41 |
| H ₅ | 5 | 3,05 | — | 3,18 |
| Cu | 63,4 | 38,56 | 37,97 | — |
| | 164,4 | 100,00. | | |

Es ergibt sich hieraus die Formel $(\text{C}_8\text{H}_5)_2\text{Cu}_2$, wonach das zweiwerthige Cuprosom $\overset{\text{II}}{\text{Cu}}_2$ in zwei Moleculen Acetylnylbenzol je einen Wasserstoff ersetzt.

*) Die Kupferbestimmung dieser Verbindung hat gewisse Schwierigkeiten. Für sich erhitzt verpufft die Masse; die Verpuffung ist ferner nicht zu vermeiden, wenn man die Substanz mit Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt und dann erhitzt. Ich habe endlich folgende Methode besser gefunden. Die Kupferverbindung wird mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, das in Wasser von Neuem gelöste Kupfersulfat durch Filtriren von der organischen Substanz getrennt und daraus das Kupfer als Metall oder Sulfür bestimmt.

Diese Kupferverbindung verhält sich im Allgemeinen ähnlich wie die entsprechende Silberverbindung; beim Uebergießen mit Salzsäure scheidet sie Acetenylbenzol ab, beim Erhitzen verpufft sie. Eine sehr merkwürdige Reaction geht vor sich, wenn die Kupferverbindung mit alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark geschüttelt wird. Indem sich der Sauerstoff des Cu_2 bemächtigt, bildet sich $\text{Cu}_2\Theta$ und ein neuer Kohlenwasserstoff, die beide von der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit in Lösung gehalten werden; der neue Kohlenwasserstoff, *das Diacetenylphenyl*, krystallisirt beim Vermischen der Flüssigkeit mit heißem Wasser in Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus heißem 50procentigem Alkohol gereinigt werden können. Man erhält dabei zolllange, sehr spröde, stark lichtbrechende Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben :

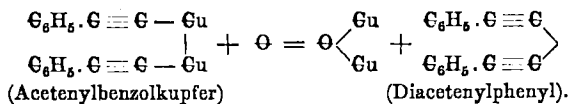
1. 0,1530 Grm. Substanz gaben 0,5355 CO_2 und 0,0725 H_2O .
2. 0,1226 Grm. Substanz gaben 0,4263 CO_2 und 0,0569 H_2O .

Oder in Procenten :

| | berechnet | | gefunden | |
|------------------------------|-----------|--------|----------|--------|
| C_{16} | 192 | 95,05 | 95,37 | 94,79 |
| H_{10} | 10 | 4,95 | 5,02 | 4,95 |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ | 202 | 100,00 | 100,39 | 99,71. |

Die Formel des neuen Kohlenwasserstoffs, des Diacetenylphenyls, ist demnach die folgende : $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$.

Die Art der Bildung dieses Körpers läßt keinen Zweifel über seine Constitution, welche aus folgender Zersetzungsgleichung ersichtlich ist :

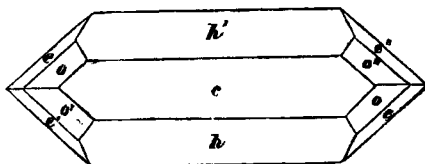


Dafs in der That das Diacetenylphenyl vier Paare von so zu sagen latenten Affinitäten besitzt, wie die obige Formel vermuthen liefs, zeigt sich bei der Einwirkung von Brom.

0,277 Grm. der Verbindung in einer Glasglocke neben einem Schälchen mit Brom befindlich, schmolzen zunächst unter der Einwirkung der Bromdämpfe zu einem beweglichen Oele, das nach und nach zähflüssig wurde. Entwicklung von Bromwasserstoff war nicht zu bemerken. Das Schälchen mit dem Bromproduct wog nach der Entfernung überschüssigen Broms durch Stehenlassen über Natronkalk im Vacuum 1,053 Grm.; für Addition von 4 Moleculen berechnetes Gewicht 1,153 Grm.

Das Diacetenylphenyl schmilzt bei 97° C.; es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, während Wasser selbst bei der Siedehitze nur wenig davon aufzunehmen vermag. Verdünnte Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf den neuen Kohlenwasserstoff, concentrirte Säure verharzt ihn. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz in gelinder Wärme verkohlt.

Das Diacetenylphenyl hat die dem Acetenylbenzol zukommende Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, verloren. Wie aus obiger Formel ersichtlich, sind gerade die Wasserstoffatome der Muttersubstanz, welche der Metallsubstitution fähig waren, eliminirt. Dagegen bildet der Körper eine Pikrinsäureverbindung, die in schönen Krystallen erhalten wird, wenn man bei circa 30° gesättigte alkoholische Lösungen von Pikrinsäure und dem Diacetenylphenyl der allmäligen Verdunstung überläßt. Herr Prof. vom Rath, dem ich für seine Gefälligkeit herzlich danke, hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung der Pikrinsäureverbindung des Diacetenylphenyls vorzunehmen; es ergaben sich dabei die folgenden Resultate :

Krystallsystem rhombisch.

Beobachtete Formen :

$$o = (a : b : c), P$$

$$e = (\frac{1}{3}a : \frac{1}{3}b : c), 3P$$

$$h = (\frac{2}{3}a : c : \infty b), \frac{3}{2}\bar{P}\infty$$

$$c = (c : \infty a : \infty b), 0P.$$

Axenverhältnisse :

$$a : b : c = 0,8712 : 1 : 1,0761.$$

$$\text{Fundamentalwinkel : } o : o'' = 99^{\circ}53'$$

$$o : c = 121^{\circ}24'$$

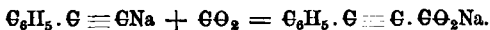
| berechnete Winkel : | | gemessene Winkel : |
|---------------------|--------------------|--------------------|
| $o : o'$ | $= 111^{\circ}47'$ | — |
| $h : c$ | $= 118^{\circ}21'$ | $118^{\circ}20'$ |
| $h : o$ | $= 144^{\circ}28'$ | $144^{\circ}40'$ |
| $e : c$ | $= 101^{\circ}30'$ | $101^{\circ}20'$ |
| $h : h'$ in Axe a | $= 123^{\circ}17'$ | $123^{\circ}24'$ |

Die hellgelben glasglänzenden Krystalle dieser Verbindung werden nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge bald matt und undurchsichtig. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 108° beobachtet. Von dem Acetylnbenzol ist es mir nicht gelungen, eine ähnliche Pikrinsäureverbindung zu erhalten.

Natriumverbindung des Acetylnbenzols. — Wird in eine Auflösung von Acetylnbenzol in 10 Volumen wasserfreien Aethers Natrium in dünnen Scheiben gegeben, so scheidet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas und unter Erwärmung ein weißes Pulver ab, das sich bei einem Ueberschusse von Natrium so lange vermehrt, als noch Acetylnbenzol in der Flüssigkeit ist.

Dieses Pulver kann abgepresst und vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden. An der Luft entzündet es sich nämlich und verglimmt unter Hinterlassung eines schwarzen schwammigen Rückstandes, der aus Kohle und Natriumcarbonat besteht. Mit Wasser zersetzt sich die Natriumverbindung zu Natron und Acetenylbenzol. Aus der Entstehungsweise und letzterer Zersetzung läßt sich die Folgerung ziehen, daß dem Acetenylbenzalnatrium die Formel $C_6H_5 \cdot C_2Na$ zukomme, eine Ansicht, welche durch die folgende Reaction bestätigt wird.

Synthese der Phenylpropionsäure. — Beim Behandeln der vorher beschriebenen Verbindung mit Kohlensäure wird dieselbe mit größter Leichtigkeit in phenylpropionsaures Natrium übergeführt, nach folgender Gleichung :



Die entstandene Säure hatte nach einmaligem UmkrySTALLISIREN den Schmelzpunkt 136 bis 137° und stimmte auch sonst in allen Eigenschaften mit der früher erhaltenen Säure überein.

Diese interessante Synthese kann mit Bruchtheilen eines Gramms von Acetenylbenzol leicht ausgeführt werden; man hat nur nöthig, in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs Natrium einzutragen und einen mäßigen Strom trockener Kohlensäure durchzuleiten. Es entsteht dann ohne Nebenproducte das Natriumsalz der Phenylpropionsäure, aus welchem die Säure sofort in reinem Zustande abgeschieden werden kann.

Ich habe vergeblich versucht, die der Phenylpropionsäure homologe Säure durch Einwirkung von Chloressigäther auf das Acetenylbenzalnatrium zu erhalten; eben so wenig ist es mir gelungen, die obige Reaction zur Synthese der Propionsäure auf Acetylen, Natrium und Kohlensäure auszu-dehnen.

III. Einige Abkömmlinge des Styrols.

Bei Substitution eines Wasserstoffatoms in der Seitenkette des Styrols sieht die Theorie zwei isomere Verbindungen voraus, die sich durch verschiedene Stellung des eingetretenen Elementes unterscheiden. Für den Fall der Chlorsubstitution wäre dies z. B.



(Aethenylbenzolchlorid)

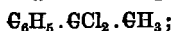


(Aethenylbenzolphseudochlorid).

Es sind nun namentlich durch die genauen Untersuchungen von Blyth und Hofmann verschiedene gechlorte und gebromte Abkömmlinge des Styrols bekannt, welche das Haloïd in der Seitenkette enthalten und demnach in eine oder die andere der beiden Isomerklassen gehören. So habe ich oben schon erwähnt, daß der aus *Styrolbromür*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ durch Entziehung von BrH erhaltene gebromte Kohlenwasserstoff als α Bromstyrol $C_6H_5 \cdot CH = CHBr$ anzusehen ist, weil er nach Swarts mit Natrium und Kohlensäure Zimmtsäure liefert. Das entsprechende β Bromstyrol, $C_6H_5 \cdot CBr = CH_2$, welches aus der Phenylbibrompropionsäure beim Kochen mit Wasser entsteht, weicht in vielen Eigenschaften von der isomeren α Verbindung ab. Während die Klasse der α Verbindungen einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch besitzt und leichten Austausch des Haloïds zeigt, kommt den β Verbindungen eine große Beständigkeit zu und haben dieselben einen sehr feinen und lieblichen Geruch.

Von den Chlorsubstitutionsverbindungen ist das α Derivat wenig untersucht; über das β Chlorstyrol, welches beim Kochen der Zimmtsäure mit Chlorkalk, sowie bei der Bildung von Phenylchlormilchsäure als Nebenproduct entsteht, werde ich in Nachfolgendem genauere Angaben bringen. Ferner

hat Friedel bei Behandlung des Methylacetons der Benzoësäure mit Fünffach-Chlorphosphor ein Bichlorid erhalten, welchem seiner Entstehung nach folgende Formel zukommt:



an weingeistiges Kali giebt dasselbe HCl ab; es entsteht also ein Chlorstyrol, das der Theorie nach mit dem β Chlorstyrol identisch sein müßte; da nach persönlichen Mittheilungen von Friedel dasselbe eher dem α Chlorstyrol gleicht, so herrscht hier ein Widerspruch, den ich mir durch ein genaues Studium der in Rede stehenden Körper zu lösen vorgenommen hatte. Aeufsere Verhältnisse zwingen mich dazu, dieses Vorhaben für die nächste Zeit aufzugeben, und ich kann daher blofs die bis jetzt gewonnenen Resultate in dieser Richtung in Kürze aufführen.

1) Gechlorte Styrole.

α Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot CH = CHCl$. — Bei Destillation des Styrolchlorürs $C_8H_8Cl_2$ für sich oder mit Aetzkalk entsteht ein flüchtiges Oel, von Blyth und Hofmann als C_8H_7Cl angesehen. Der Analogie nach mit der entsprechenden Bromverbindung würde diesem Styrolderivat obige Constitutionsformel zukommen.

β Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot Cl = CH_2$. — Dieser Körper wurde zuerst von Stenhouse in unreinem Zustande beim Behandeln von alkalischen Zimmtsäurelösungen mit Chlorgas, oder durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder von Chlorkalk auf Zimmtsäure gewonnen. Erlenmeyer betrachtete ihn dem β Bromstyrol analog zusammengesetzt.

Bei Darstellung von Phenylchlormilchsäure durch Einwirkung von Chlor auf eine verdünnte Lösung von zimmtsäurem Natrium mit Natriumcarbonat habe ich eine ziemliche Menge dieser Verbindung als Nebenproduct erhalten. Dieselbe wurde zunächst durch Destillation mit verdünnter Soda-

lösung im Dampfstrom gereinigt, hierauf nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einer mehrmaligen Rectification im luftverdünnten Raume unterworfen. Der hierzu dienende Destillationsapparat war mit einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe in Verbindung, die auf circa 30^{mm} evacuirte; in die Flüssigkeit im Siedegefäße tauchte ein Capillarröhrchen, das mittelst eines Trockenapparates mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung stand, und gestattete, die Destillation durch einen sehr langsamen Luftstrom zu erleichtern. Nach einigen Rectificationen siedete das vollkommen farblose Oel bei 112° constant unter einem Drucke von 40^{mm}. Auch unter gewöhnlichem Luftdrucke kann die Verbindung unzersetzt destillirt werden; der Siedepunkt der reinen Substanz wurde bei 199°, bei einem Barometerstande von 766^{mm}, beobachtet.

Durch die wiederholten Destillationen wurde aus der öligen Verbindung ein in Blättern krystallisirender Körper in geringer Menge abgeschieden; diese Verbindung erhöhte den Chlorgehalt des rohen Chlorstyrols, wie es die folgenden Analysen zeigen :

I. *β* Chlorstyrol nach zweimaliger Destillation. Siedepunkt 202 bis 204°.

1. 0,2977 Grm. Substanz gaben 0,3246 AgCl und 0,0030 Ag.
2. 0,1513 Grm. Substanz gaben 0,3685 C_2O_2 und 0,0717 H_2O .

II. Nach einer weiteren Destillation im Vacuum und Rectification. Siedepunkt 200 bis 202°.

3. 0,2146 Grm. Substanz gaben 0,5378 C_2O_2 und 0,0982 H_2O .

III. Nach zweimal wiederholter Rectification. Siedepunkt 199°.

4. 0,1803 Grm. Substanz gaben 0,4558 C_2O_2 und 0,0865 H_2O .
5. 0,1809 Grm. Substanz gaben 0,4572 C_2O_2 und 0,0867 H_2O .
6. 0,3194 Grm. Substanz gaben 0,3297 AgCl und 0,0042 Ag.

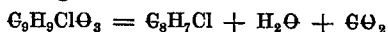
Aus diesen Daten berechnet sich :

| | | berechnet | |
|-------------------------|--------------------------|-------------------|-------|
| C ₈ | 96 | 69,30 | |
| H ₇ | 7 | 5,06 | |
| Cl | 35,5 | 25,64 | |
| | 138,5 | 100,00 | |
| gefunden | | | |
| I. Siedep. 200 bis 204° | II. Siedep. 200 bis 202° | III. Siedep. 199° | |
| 1. u. 2. | 3. | 4., 5. u. 6. | |
| 66,40 | 68,32 | 68,93 | 68,92 |
| 5,03 | 4,85 | 5,09 | 5,08 |
| 27,32 | — | 25,93. | |

Das spezifische Gewicht des reinen β Chlorstyrols wurde zu 1,112 bei 22,3° C. ermittelt. — Das β Chlorstyrol ist durch einen äußerst lieblichen Hyacinthengeruch ausgezeichnet.

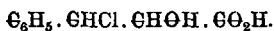
Bildung des β Chlorstyrols aus der Phenylchlormilchsäure. — Wird Phenylchlormilchsäure mit Wasser einige Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, so findet eine vollständige Spaltung derselben statt; es scheidet sich aus der wässrigen Lösung ein schweres Oel aus und beim Aufblasen der Röhren entweicht Kohlensäure. Der so erhaltene ölartige Körper zeigte ganz den Hyacinthengeruch des β Chlorstyrols, und siedete nach einigen Rectificationen unzersetzt bei 199°. Durch die wiederholten Destillationen wurden aus dem rohen Oele geringe Mengen eines krystallinischen Körpers ausgeschieden, ganz in derselben Weise, wie bei der oben beschriebenen Verbindung.

Aus dieser Zersetzung der Phenylchlormilchsäure, die nach der Gleichung



statt hat, lassen sich Schlüsse bezüglich der Stellung des Chloratoms in der substituirten Phenylmilchsäure ziehen. Da nach den sonst vorliegenden Thatsachen für das β Chlorstyrol die Formel $C_8H_5 \cdot Cl = CH_2$ angenommen werden muß,

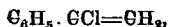
so ist anzunehmen, daß auch in der Phenylchlormilchsäure das Chloratom mit dem Kohlenstoffatom in Bindung steht, welches mit dem Rest C_6H_5 zusammenhängt; die rationelle Formel der Phenylchlormilchsäure findet demnach in folgendem Schema ihren Ausdruck :



Oxydation des β Chlorstyrols. — 5 Grm. β Chlorstyrol wurden mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. im Ueberschufs und 5 Grm. Kaliumbichromat oxydirt. Unter regelmässiger Kohlensäureentwicklung bildeten sich *Benzoësäure* (circa 4 Grm.) und Salzsäure. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Benzoësäure wurde nach dem Sublimiren derselben bei 120° liegend gefunden.

Verhalten des β Chlorstyrols gegen weingeistiges Kali und gegen Cyankalium. — Beim Erhitzen alkoholischer Lösungen von β Chlorstyrol mit weingeistigem Kali und Cyankalium auf 200 bis 250° findet zwar eine theilweise Verharzung der Styrolverbindung statt, es konnte aber in keinem Falle Chlorkalium nachgewiesen werden.

Da das β Chlorstyrol durch eine glatte und einfache Reaction aus der Phenylchlormilchsäure entsteht, für welche Säure die Stellung des Chlors in der Seitenkette nachgewiesen wurde, und da ferner diese Verbindung bei der Oxydation unter Austritt von Salzsäure Benzoësäure liefert : so kann auch in derselben das Chlor nicht einen Wasserstoff des Benzolkernes ersetzt haben, sondern muß in der Seitenkette substituierend eingetreten sein. Die Beständigkeit dieser gechlorten Verbindung, welche der des Chlorbenzols nahe kommt, erklärt sich leicht aus der Formel



in welcher das Chloratom mit einem Kohlenstoffatom in Bindung

steht, welches durch *drei* seiner Affinitäten mit Kohlenstoff gesättigt ist. Für das Chlorbenzol und ähnlich constituirte Benzolsubstitutionsproducte, welche sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen, herrschen ganz dieselben Verhältnisse. Friedel's gechlorte Verbindung C_6H_7Cl , aus dem Bichlorid des Methylbenzoyls entstanden, müfste ihrer Entstehung nach mit dem zuletzt beschriebenen β Chlorstyrol identisch sein.

2) Gebromte Styrole.

α Bromstyrol, $C_6H_5 \cdot CH = CHBr$. — Styrolbibromür liefert beim Kochen mit weingeistigem Kali unter Abscheidung von Bromkalium ein bromhaltiges Oel, das durch Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. Es stellt dann ein gelbliches schweres Liquidum dar, von scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche. Diese Verbindung konnte in keinem zur Analyse geeigneten Zustande gewonnen werden, da sie sowohl bei Destillation unter gewöhnlichem Drucke als im Vacuum Salzsäure abgiebt und zum gröfsten Theile verharzt. Wie ich schon oben erwähnte, kann dem α Bromstyrol durch Behandlung mit concentrirtem weingeistigem Kali bei 120° noch ein Molecul HBr entzogen werden, indem es unter diesen Umständen in Acetylnbenzol $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ übergeführt wird.

β Bromstyrol, $C_6H_5 \cdot CBr = CH_2$. — Beim Kochen von Phenylbibrompropionsäure mit Wasser wird dieselbe zum Theil zu Bromstyrol, Bromwasserstoff und Kohlensäure zerlegt, während ein anderer Theil in Phenylbrommilchsäure übergeführt wird.

Das rohe Bromstyrol wurde durch Destillation mit Wasser und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch einige Rectificationen im Vacuum ganz in derselben Weise wie die entsprechende Chlorverbindung gereinigt. Beim Fractioniren

blieb ein krystallinischer Rückstand, der in ähnlicher Weise auch beim β Chlorstyrol beobachtet wurde.

Nach dieser Behandlung stellte die Bromverbindung ein hellgelbes Oel von feinem Hyacinthengeruch dar, das bei 228° unzersetzt siedete und bei der Analyse folgende Zahlen gab :

0,2188 Grm. Substanz gaben 0,4166 CO_2 und 0,0792 H_2O .

0,3761 Grm. Substanz gaben 0,3744 AgBr und 0,0026 Ag.

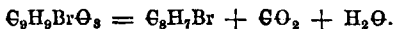
Hieraus berechnet sich :

| | berechnet | | gefunden |
|--------------|-----------|--------|----------|
| C_8 | 96 | 52,46 | 51,04 |
| H_7 | 7 | 3,83 | 3,84 |
| Br | 80 | 43,71 | 42,84 |
| | 183 | 100,00 | 97,72. |

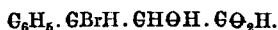
Die Verbindung scheint demnach trotz 9maliger fractionirter Destillation noch nicht im Zustande völliger Reinheit gewesen zu sein. Beim Aufbewahren derselben in einem wohlverschlossenen Glase färbte sich dieselbe auch dunkelgrün und wurde trüb.

β Bromstyrol bildet sich in großen Mengen bei Einwirkung von Brom auf wässrige Lösungen von zimmtsäuren Alkalien in der Wärme.

Bildung des β Bromstyrols aus der Phenylbrommilchsäure. — Die Phenylbrommilchsäure verhält sich beim Erhitzen mit Wasser ganz analog der Phenylchlormilchsäure. Bei 200° findet vollkommene Spaltung statt in β Bromstyrol, Kohlensäureanhydrid und Wasser :



Die aus den Ergebnissen früherer Untersuchungen gewonnene Ansicht, die Phenylbrommilchsäure sei der entsprechenden gechlorten Verbindung analog constituirt, wird durch diese Zersetzung bestätigt. Die Structurformel der Phenylbrommilchsäure wäre demnach :



Mit Salpetersäure und chromsaurem Kali oxydirt geht das β Bromstyrol leicht in Benzoësäure über. Von weingeistigem Kali und Cyankalium wird die Verbindung bei 200° eben so wenig zersetzt wie das β Chlorstyrol.

IV. Schlußwort.

Die vorliegenden Beobachtungen über die Zimmtsäure und die übrigen Verbindungen, welche damit in Zusammenhang stehen, erlauben die am Eingange der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand gemachte Behauptung zu rechtfertigen, daß die aromatischen Säuren von zwei Gesichtspunkten aufzufassen sind.

Man kann die Angehörigen dieser Körperklasse als Derivate des Benzols betrachten, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Reste organischer Säuren ersetzt sind; die nämlichen Verbindungen lassen sich andererseits als Fettsäuren betrachten, in welche der Benzolrest oder der einatomige Rest eines seiner Abkömmlinge für ein Wasserstoffatom substituierend eingetreten ist.

Für die von mir in erster Linie berücksichtigte, die Phenylpropionsäure, ist dieses Verhältniß ein besonders einfaches. Nach der letztern Anschauungsweise ist diese Verbindung eine Propionsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch den Benzolrest vertreten ist. Diese Gruppe C_6H_5 markirt somit gewissermaßen eines der drei Kohlenstoffatome der Propionsäure, und ermöglicht dadurch, dieses Atom in den vielen Umsetzungen, deren die Säure fähig ist, immer wieder zu erkennen.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde das Hauptgewicht auf die Veränderungen dieser Propionsäurekette gelegt, und die dadurch gewonnenen Resultate haben erlaubt, die Formel der Zimmtsäure und ihrer nächsten Verwandten fest-

zustellen. Ich möchte aber noch hervorheben, daß auch für die Charakteristik der Propionsäure und die chemischen Umsetzungen, welche diese Säure zu erleiden im Stande ist, neue Gesichtspunkte sich ergeben, die eine Anzahl interessanter Derivate derselben voraussehen lassen.

Die Arbeiten, welche diesen Abhandlungen zu Grunde liegen, wurden theils zu Gent, theils zu Bonn in den Laboratorien ausgeführt, welche unter Leitung des Herrn Professor Kekulé standen. Mein hochgeschätzter und berühmter Lehrer hat sein Interesse an vorliegenden Untersuchungen in vielfacher Weise an den Tag gelegt, und seine Anregung hat einen nicht zu verkennenden Einfluss auf dieselben ausgeübt. Möge es mir vergönnt sein, ihm hier meine bleibende Dankbarkeit dafür auszusprechen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

69) Ueber Quecksilberditolyl;

von *Eugen Dreher* und *Robert Otto*.

Quecksilberditolyl, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \backslash \text{CH}_3 \\ \text{Hg} \\ \text{C}_6\text{H}_4 / \text{CH}_3 \end{array}$. — Man erhält diese Ver-

bindung in analoger Weise wie das Quecksilberdiphenyl durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromtoluol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-\text{CH}_3$; Siedepunkt 182 bis 183°*), am Besten bei

*) Hübner und Wallach haben neuerdings (Ztschr. für Chemie N. F. V, 138) angegeben, daß in dem durch Einwirkung von