

phor zu erhalten. Allein sei es nun, dafs die Tetrabromphenylsäure nur schwierig durch Krystallisiren rein zu erhalten ist; sei es, dafs bei der hohen Temperatur, die man beim Destilliren geben mufs, das entstehende Pentabrombenzol theilweise wieder zersetzt wird (was an dem Auftreten von Bromdämpfen bemerkbar) und die Zersetzungsproducte sich dem Pentabrombenzol beimischen — es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ein reines Product von der Zusammensetzung des Pentabrombenzols zu erhalten.

Bei der Darstellung der beschriebenen Bromide war die Ausbeute durchgehends eine aufserordentlich schlechte. Da wir nun bei der Darstellung des Monobrombenzols beobachten, dafs bei weitem der grösste Theil des angewandten Materials als Phosphorsäurephenyläther in der Retorte zurückbleibt, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs bei der Gewinnung der übrigen Bromide sich ebenfalls Phosphorsäureäther bilden, die aber bei der hohen Temperatur, die zum Uebertreiben der Verbindungen erforderlich ist, verkohlen.

Schliesslich möge es mir erlaubt sein, Herrn Professor Kekulé für das rege Interesse, mit dem er dem Verlaufe meiner Versuche folgte, meinen besten Dank auszusprechen.

Gent, im August 1865.

Beiträge zur Kenntnifs der Zimmtsäure;

von Dr. *Th. Swarts*.

Nachdem Kekulé durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Brombenzol Benzoësäure dargestellt hat, lag der Gedanke nicht ferne, mit Hülfe dieser

schönen Methode die Synthese aromatischer Säuren anderer Reihen zu versuchen.

Das Styrol steht zur Zimmtsäure in derselben Beziehung, wie das Benzol zur Benzoësäure; es war daher in hohem Grade wahrscheinlich, dafs das einfach-gebromte Styrol unter den nämlichen Bedingungen Zimmtsäure liefern würde, unter welchen das Monobrombenzol Benzoësäure erzeugt. Der Versuch hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt; nur wird neben der Zimmtsäure auch Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure) erzeugt, was nicht auffallen kann, wenn man sich an die Leichtigkeit erinnert, mit welcher die Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff in Hydrozimmtsäure übergeht.

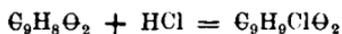
Die Synthese der Zimmtsäure setzt Monobromstyrol voraus. Man erhält diesen Körper leicht, wenn auch mit grossem Verlust, indem man das durch directe Addition von Brom zu Styrol entstehende Styrolbromür mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Ich will über die Eigenschaften des Monobromstyrols hier nichts angeben, da sich Erlennmeyer die ausführlichere Beschreibung dieses Körpers vorbehalten hat. Behandelt man ein Gemenge von Monobromstyrol und Aether mit Natrium und Kohlensäure, so erhält man nach Verdunsten des Aethers eine braune bröckliche Masse, aus der sich das unangegriffene Natrium leicht durch Auslesen entfernen läfst. Man löst in Wasser, neutralisirt annähernd mit Salzsäure, kocht mit Thierkohle und übersättigt die heifs filtrirte Lösung mit Säure. Beim Erkalten scheiden sich dann zunächst Krystalle von Zimmtsäure aus und auf der Oberfläche der milchig bleibenden Flüssigkeit sammeln sich allmählig Oeltropfen, die nach längerer Zeit zu Krystallnadeln von Hydrozimmtsäure erstarren. Die so gewonnene Zimmtsäure zeigte nach der Sublimation einen Schmelzpunkt von 129° , was mit den Beobachtungen von E. Kopp übereinstimmt. Die Hydro-

zimmtsäure ist offenbar ein secundäres Product; sie entsteht durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf schon gebildete Zimmtsäure, und in der That erhält man fast nur Hydrozimmtsäure, wenn man das Auslesen des Natriums unterläßt.

Bei dieser Gelegenheit möge es uns gestattet sein noch einige Versuche Erwähnung zu thun, die ich schon vor längerer Zeit mit Zimmtsäure angestellt habe. Kekulé hat bekanntlich gezeigt, daß gewisse organische Säuren sich durch directe Addition mit Wasserstoff oder Brom zu vereinigen im Stande sind. Kurz nachher hatte ich gefunden, daß dieselben Säuren sich auch mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff zu verbinden vermögen*). Da die Zimmtsäure in der Klasse der aromatischen Verbindungen zu den wasserstoffärmeren Säuren gehört, so hatte ich auch mit ihr in dieser Richtung gearbeitet. Als ich Zimmtsäure im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure (oder Bromwasserstoff) längere Zeit auf 190 bis 200° erhitzte, erhielt ich neben einer reichlichen Menge von Kohlensäure ein indifferentes chlor- (oder brom-) haltiges, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist und sich mit Brom nicht zu verbinden vermag. Ich habe das so erzeugte Oel bis jetzt nicht näher untersucht: es ist vielleicht Monochlorstyrol, oder auch ein Körper von der Zusammensetzung C_8H_9Cl . Die Bildung einer Substanz von dieser Formel könnte durch die an sich nicht unwahrscheinliche Annahme erklärt werden, daß die Zimmtsäure sich zunächst additionell

*) Bulletin de l'Acad. Belge [2] XVIII, Nr. 11; Zeitschrift f. Chem., neue Folge, I, 52.

mit Chlorwasserstoff vereinigt, und dafs die so erzeugte Chlorhydrozimmtsäure dann weitere Zersetzung erfährt :



Ich habe es für geeignet gehalten, bei der Gelegenheit zu versuchen, ob nicht die Zimmtsäure schon bei Einwirkung von Wasser allein Spaltung erleidet. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt; aber die Zersetzung erfolgt sogar bei verhältnifsmäfsig hoher Temperatur (180 bis 200°) nur ausnehmend langsam, und man mufs mindestens acht Tage lang erhitzen, wenn man einigermaßen beträchtliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs erhalten will, der nach Neutralisation der unzersetzten Zimmtsäure mit Wasserdampf überdestillirt werden kann. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist offenbar Cinnamen: er ist leichter als Wasser und erzeugt mit Brom ein krystallisirbares Bromid, dessen Schmelzpunkt bei 67° liegt. Bei der Destillation dieses Kohlenwasserstoffs bleibt stets eine harzartige Masse, deren Menge um so gröfser zu sein scheint, je länger die Zimmtsäure mit Wasser erhitzt worden ist; ich habe diese Substanz für Metastyrol angesehen.

Nachdem diese Resultate der Belgischen Academie mitgetheilt waren *), erschien eine vorläufige Mittheilung, in welcher Erlenmeyer **) zwei Beobachtungen bespricht, die mit den zuletzt beschriebenen Versuchen Aehnlichkeit haben. Nach Erlenmeyer erleidet die Zimmtsäure beim Erhitzen mit Wasser keine Zersetzung; das bei Einwirkung von Bromwasserstoff entstehende Oel ist nach ihm bromfrei,

*) Sitzung vom 1. Juli 1865.

**) Diese Annalen CXXXV, 122.

es ist Distyrol. Ich glaube, daß die Verschiedenheit dieser Beobachtungen darauf beruht, daß die Bedingungen, unter welchen wir gearbeitet haben, andere waren, und ich bin, bei Wiederholung meiner Versuche, zu denselben Resultaten gelangt, wie früher.

Gent, Laboratorium des Prof. Kekulé.

Vorläufige Mittheilung über das Verhalten
der Crotonsäure zu Brom und zu
Wasserstoff;

von Dr. *Wilhelm Körner*.

(Am 11. Mai der belgischen Academie zu Brüssel mitgetheilt.)

Organische Säuren direct mit Wasserstoff oder mit Brom zu vereinigen und so in wasserstoffreichere Säuren oder deren Bromsubstitutionsproducte überzuführen, ist in neuester Zeit vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Für die Crotonsäure ist diese Umwandlung bis jetzt nicht versucht; dagegen ist es bereits Cahours gelungen, eine Säure von der Zusammensetzung der einfach-gebromten Crotonsäure mit einem Molecul Brom zu vereinigen, und eben so hat Kekulé für dieselbe Säure den Nachweis geliefert, daß sie durch Behandlung mit Natriumamalgam in Buttersäure übergeht. Es erschien daher in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Crotonsäure die nämlichen Umwandlungen erleiden werde. Ich habe nun mit der Crotonsäure