

von Parabeln geprüft worden, welche mathematisch aus den experimentellen Werthen abgeleitet worden waren, und es wurden auf diese Weise genau dieselben Resultate erhalten, als nach der graphischen Methode<sup>1)</sup>. Es wurde auch eine grosse Verschiedenheit der Methoden der Aufzeichnung angenommen, und auf manchen dieser Zeichnungen trat der Krümmungswechsel viel deutlicher hervor als auf der molecularen oder procentischen Zeichnung.

Im Folgenden sind die für die Moleculardepressionen an verschiedenen Punkten erhaltenen Werthe gegeben.

Moleküle auf 100 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Depression	Moleculardepression
0.05	0.0372 <sup>0</sup>	0.744 <sup>0</sup>
0.1	0.0712	0.712
0.2	0.1381	0.691
0.5	0.3164	0.6328
1.0	0.5767	0.5767
2.0	0.9612	0.4806
4.0	1.4268	0.3567
6.0	1.7668	0.2947
8.0	2.0247	0.2531

**295. W. v. Miller u. G. Rohde:**  
Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure,



(Eingegangen am 11. Juni.)

Gelegentlich unserer Arbeiten über die Bildung von Hydrindonderivaten aus substituirten Hydrozimmtsäuren entdeckten wir, dass die schon längst<sup>2)</sup> bekannte  $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure (Dibenzylcarboxylsäure von Würtz) in drei verschiedenen Modificationen vorkommt, denen die Schmelzpunkte 82<sup>0</sup>, 88—89<sup>0</sup> und 95—96<sup>0</sup> zukommen.

Den Anlass zu unserer Entdeckung gab die Beobachtung, dass bei der Wiederholung einer Schmelzpunktsbestimmung mit einer schon einmal geschmolzenen Probe der Säure nicht wieder der ursprüng-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 33, 448 und 461.

<sup>2)</sup> Würtz, Lieb. Ann. Suppl. 8, 51. Ogliastro, Jahresberichte für Chemie 1878, 821. Alexander Meyer, diese Berichte XXI, 1311 und 1315; Janssen, Lieb. Ann. 250, 133.

liche, bei  $88 - 89^{\circ}$  gelegene Schmelzpunkt gefunden wurde, sondern ein solcher von  $95^{\circ}$ . Zahlreiche weitere Schmelzpunktversuche bestätigten diesen Wechsel und ergaben ferner, dass auf den Schmelzpunkt von  $95^{\circ}$  öfters ein solcher von  $82^{\circ}$  folgt. Dieser erhält sich bei vorsichtigem Erhitzen der Probe bis eben zum Klarschmelzen gewöhnlich mehreremale hintereinander; sodann aber folgt bisweilen wieder ein Schmelzpunkt von  $95^{\circ}$  u. s. f. Selten wurde beobachtet, dass auf einen der beiden extremen Schmelzpunkte wiederum der mittlere folgt. Zuweilen kam es auch vor, dass 2 innerhalb desselben Röhrchens befindliche Partien, welche durch eine Luftblase von einander getrennt waren und vorher gleichzeitig geschmolzen waren, bei wiederholtem Erhitzen verschieden schmolzen.

Für die Darstellung der  $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure waren wir von einer nach der Vorschrift von Ogliaro (l. c.) bereiteten  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure ausgegangen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol auf constanten Schmelzpunkt ( $172.5$ ) gebracht worden war. Die Reduction hatten wir nach Erlenmeyer<sup>1)</sup> mit 3 pCt. Natriumamalgam vorgenommen.

Säuert man nach beendeter Reduction die filtrirte, alkalische Reduktionsflüssigkeit an, so fällt die Hydrosäure als ein farbloses Oel aus, das beim Schütteln oder Umrühren der Flüssigkeit rasch zu weissen krystallinischen Körnern erstarrt.

Die Säure ist frei von fremden Beimengungen. Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für. $C_{15}O_2H_{14}$
C	79.31	79.65 pCt.
H	6.60	6.19 „

Lässt man eine mit Chloroform kalt bereitete Auflösung der durch Fällung erhaltenen Säure in einem hohen Becherglase langsam verdunsten, so erhält man unter günstigen Bedingungen kleine farblose Prismen mit 4flächiger Zuspitzung. Dieselben schmelzen zerrieben zwischen  $88 - 89^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit und stellen die mittlere Modification der Phenylhydrozimmtsäure dar. Eine Analyse derselben ergab  $C = 79.17$  pCt. und  $H = 6.54$  pCt. Gewöhnlich ist aber die Krystallisation nicht absolut einheitlich, sondern enthält, namentlich in den Randkrystallisationen opakweisse, oft scharf umschriebene Partien, welche der hochschmelzenden Modification angehören. Um letztere in grösserer Menge zu erhalten, erhitzt man die mittlere Modification bis eben über den Schmelzpunkt und lässt dann erkalten. Hierbei entsteht bei Anwendung grösserer Portionen Säure zunächst nur eine gewisse Menge der hochschmelzenden Form, bisweilen sogar

<sup>1)</sup> Erlenmeyer, Lieb. Ann. 137, 327.

sehr wenig. Erhitzt man nun aber wieder bis eben über den Schmelzpunkt der mittleren Modification und lässt dann erkalten, so werden durch diese Antheile weitere Partien in die hochschmelzende Modification umgewandelt u. s. f. Zuletzt empfiehlt es sich, die Säure unter öfterem Umrühren noch einige Zeit bis fast zur Grenze des Schmelzpunktes zu erhitzen, also etwa bis auf  $94^{\circ}$ .

Die hochschmelzende Form der  $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zwischen  $95$ — $96^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit. Durch langsames Verdunstenlassen einer Lösung in Chloroform erhält man sie in mikroskopischen, sehr dünnen Täfelchen, welche nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Prof. C. Haushofer bei rhomb. Umrissen einen spitzen Winkel von  $66$ — $68^{\circ}$  zeigen und total von den Krystallen der mittleren Modification verschieden sind. Absolut einheitlich pflegt auch hier die Krystallisation nicht zu sein und bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Chloroform wird die hochschmelzende Modification mehr oder weniger vollständig in die mittlere Modification übergeführt. Neben letzterer treten hierbei öfters auch kleine Mengen der niedrig schmelzenden Form auf. Partien, welche dieselbe enthalten, zeigen dann schon von  $80^{\circ}$  an Sinterung.

Eine Analyse der hochschmelzenden Form ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.33	79.65 pCt.
H	6.27	6.19 „

Die niedrig schmelzende Modification wurde in reinem Zustande bisher nur bei Schmelzpunktversuchen im Capillarröhrchen erhalten. Sie bildet eine durchscheinende, strahlig krystallinische Masse.

Durch rasches Abkühlen geschmolzener und hierbei zunächst syrupös werdender Säure, kann man die niedrig schmelzende Modification in etwas grösserer Menge erhalten. Dieselbe enthält aber stets gewisse Mengen der hochschmelzenden Form. Sie ist sehr labil und kann, wenn sie Spuren von letzterer enthält, schon durch Reiben theilweise in diese verwandelt werden.

Ausser durch Schmelzpunkt und Krystallform resp. Aussehen unterscheiden sich die 3 Modificationen auch durch das spec. Gewicht. Hr. Dr. v. Klobukow fand als Mittelwerthe:

- 1.1430 für die niedrig schmelzende Form
- 1.1481 für die mittlere Form und
- 1.1495 für die hochschmelzende Form.

Die Bestimmungen wurden nach der Pyknometermethode mit Petroläther als Benetzungsflüssigkeit ausgeführt. Die erstere Zahl ist weniger genau als die beiden anderen, da die niedrig schmelzende Modification nicht in gleicher Reinheit gewonnen werden konnte wie die mittlere und hochschmelzende.

Eine Einwirkung der in Chloroform gelösten Substanzen auf das polarisirte Licht fand, wie zu erwarten stand, nicht statt.

In chemischer Beziehung dürften sich die 3 Modificationen gleichartig verhalten, wenigstens konnten bis jetzt Unterschiede nicht aufgefunden werden. Man hat es daher hier mit einem Beispiel von physikalischer Isomerie zu thun.

## 296. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen.

[Aus dem Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu München.]

In unserer Abhandlung über Aldehydgrün<sup>1)</sup> kamen wir zu der Ansicht, dass diese schwefelhaltige Basis durch Anlagerung von

Schwefelwasserstoff an die im Aldehydgrün enthaltene Gruppe:



entstanden sei. Da nun ein solches Stickstoff-Kohlenstoffpaar den zuerst hauptsächlich von H. Schiff<sup>2)</sup> aufgefundenen und deshalb nach ihm genannten Basen gemein ist, so versuchten wir die bei dem Aldehydgrün beobachtete Anlagerung auch bei den einfachsten Schiff'schen Basen zu erreichen. Bei dieser Gelegenheit ergab sich ganz von selbst ein genaueres Studium der genannten Basen überhaupt und wir wollen daher zunächst auf diese eingehen.

Die Schiff'schen Basen der aromatischen Aldehyde entsprechen der Formel des Benzylidenanilins,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches als Typus dieser Verbindungen gelten darf. Dieselben sind meist wohl definirte, krystallisirte Verbindungen, von denen im Laufe der Zeit eine sehr grosse Anzahl dargestellt worden ist, die einzeln aufzuführen hier zu weit führen würde. Geringer ist die Zahl der aus fetten Aldehyden dargestellten Schiff'schen Basen und nur wenige derselben sind wohl definirte krystallisirte Körper. Wir heben davon hervor das Aethylidenanilin von Schiff<sup>4)</sup>, das Valeraldehydanilin von Lippmann

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1700.

<sup>2)</sup> Laurent und Gerhard hatten schon vorher das Benzoylanilid (Benzylidenanilin) dargestellt, Compt. rend. des trav. de chim. 1850, 117; ferner Schischkoff das Salicylanilid, compt. rend. 45, 272.

<sup>3)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 131, 118; Suppl. 3, 343; Ann. Chem. Pharm. 140, 92; 148, 330; 201, 355; 210, 114, sowie diese Berichte IX, 830

<sup>4)</sup> Schiff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 344. Vergleiche auch Schiff, Ann. Chem. Pharm. 210, 118.