

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	64,87	64,95	64,77
H	6,31	6,46	6,39.

Piperhydronsaures Calcium, $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$, wurde erhalten durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Calcium und Wasser. Es krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, sehr kleinen, schlecht ausgebildeten Kryställchen, welche bei 100° ein Molecul Wasser enthalten und sich schon bei 130° zersetzen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser löst es sich zum Theil, während ein anderer Theil schmilzt und nun der Auflösung längere Zeit widersteht.

0,3092 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0118 Wasser und gaben 0,0833 SO_4Ca .

	Berechnet für $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$	Gefunden
Ca	8,00	7,92
H_2O	3,60	3,82.

Aeusere Umstände zwangen mich, auf ein genaueres Studium der Piperhydronsäure zu verzichten *).

13) Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Zimmtsäure in der Wärme; von Ernst Erdmann.

Die vorliegende Untersuchung wurde ursprünglich in einer ganz anderen Absicht unternommen, als die Resultate, zu denen sie geführt hat, vermuthen lassen.

Es war nämlich der Zweck der ersten Versuche, die Einwirkung von Ameisensäure im status nascendi auf un-

*) Herr Weinstein ist mit der Fortsetzung der Arbeit des Herrn Dr. Buri beschäftigt. Wie ich hoffe, wird dadurch etwas mehr Licht auf das merkwürdige Isomerieverhältniß zwischen den beiden Hydropiperinsäuren geworfen werden. Jetzt schon Hypothesen über deren Constitution auszusprechen, würde sehr leicht, aber wie ich glaube, vollkommen werthlos sein. F.

gesättigte Säuren zu studiren und zu untersuchen, ob nicht auf diese Weise zweibasische gesättigte Säuren zu erhalten wären.

Herr Professor Fittig hatte durch einen vorläufigen Versuch gefunden, daß Zimmtsäure und Oxalsäure, in Eisessig gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bei mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler in der That auf einander einwirken, und mein verehrter Lehrer veranlaßte mich zu einer näheren Untersuchung dieser Reaction.

Durch einen ohne Oxalsäure ausgeführten Parallelversuch erkannte ich bald, daß es nicht die Ameisensäure sei, welche aus der Oxalsäure entstehend auf die Zimmtsäure einwirke, sondern daß die Zersetzung der Zimmtsäure allein durch die Schwefelsäure veranlaßt wurde.

Da es sich weiter herausstellte, daß auch der als Lösungsmittel angewandte Eisessig unnöthig ist und störend wirkt, so wurde zu den folgenden Versuchen nur Zimmtsäure und Schwefelsäure verwandt, welche mit 1 oder $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser verdünnt war. Die nähere Untersuchung ergab, daß dann sowohl eine neue Säure als ein Kohlenwasserstoff gebildet wird. Hierbei ist die Verdünnung der Schwefelsäure von Einfluß auf das Verhältniß der entstehenden Mengen beider Producte, in der Art, daß die Säure in relativ größerer Menge und reiner erhalten wird bei Anwendung der concentrirteren Schwefelsäure, der Kohlenwasserstoff bei Anwendung der verdünnteren.

Nach mannigfach variirten Versuchen stellten sich folgende Verhältnisse als die günstigsten heraus :

1 Th. Zimmtsäure wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem gleichen (resp. $1\frac{1}{2}$) Vol. Wasser verdünnt wurde, in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler erhitzt.

Bevor noch die Flüssigkeit in's Sieden kommt, trübt sie sich unter gleichzeitiger heftiger Kohlensäureentwicklung; beim Kochen zeigen sich im Kühlrohr kleine Oeltropfen. Man erhält nun so lange in starkem Sieden, bis sich nach dem Erkalten keine Krystalle von Zimmtsäure mehr ausscheiden. Hierzu sind bei Anwendung der concentrirteren Säure $3\frac{1}{2}$ Stunden erforderlich, bei Anwendung der stärker verdünnten 7 bis 8 Stunden.

Da im weiteren Verlauf der Reaction, wenn die Gasentwicklung schwächer wird, gewöhnlich ein heftiges Stossen eintritt und durch Siedeverzögerung sogar gefährliche Explosionen entstehen können, so empfiehlt es sich sehr, ein am Platindraht angeschmolzenes Stückchen Glasrohr durch den Hals des Kolbens hineinzuhängen. Durch dieses einfache Mittel wird am besten ein regelmässiges Sieden herbeigeführt. Auch wurden nicht zu grosse Mengen auf einmal in Arbeit genommen; in der Regel wandte ich 25 g Zimmtsäure, 100 g Schwefelsäure und 104 g ($1\frac{1}{2}$ Vol.) Wasser an.

Hat sich nach dem Erkalten auf der Oberfläche ein dickflüssiges Oel abgeschieden, in welchem keine Krystalle von Zimmtsäure mehr bemerkbar sind, so ist der Proceß beendet.

Zur weiteren Verarbeitung des Products verfuhr ich nun folgendermassen: Das Oel wurde mit Aether verdünnt und der gesammte Kolbeninhalt in Reagensgläser geschüttet, um die oben sich ansammelnde Schicht besser trennen zu können. Dann wurde die sorgfältig mit der Saugpipette abgehobene ätherische Lösung in einen durch eingeschliffenen Stöpsel verschließbaren Glascylinder gebracht und hier mit einer Lösung von kohlensaurem Natron so lange durchgeschüttelt, bis die Aetherschicht nach dem Absitzen völlig neutral reagirte.

Jetzt wurden die beiden Schichten wiederum mittelst der Pipette getrennt; die alkalische Lösung enthält dann neben etwas unveränderter Zimmtsäure die neuentstandene orga-

nische Säure, die ätherische den Kohlenwasserstoff. Der besseren Uebersicht wegen werde ich beide Producte gesondert behandeln.

I. *Distyrensäure.*

Die alkalische Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, um jede Spur des Kohlenwasserstoffs zu entfernen, dann der gelöste Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbade völlig verjagt und die Flüssigkeit filtrirt. Die klare, etwas gelb gefärbte Lösung gab nach dem Erkalten bei Zusatz von Salzsäure eine Fällung weißer Flocken, die sich zu einem weichen Klumpen zusammenballten. Diese anfangs knetbare Masse wurde jedoch, als sie in reines Wasser gebracht und möglichst ausgewaschen worden war, nach kurzem Stehen hart, was durch Abkühlung mit Eiswasser beschleunigt wird. Sie kann dann pulverisirt und in einem Trichter mit Platinconus ausgewaschen werden. Zur Reinigung dieser Säure, welche ich *Distyrensäure* nennen will, dient am besten ihr Calciumsalz. Zur Darstellung desselben wurde ihre Lösung in Ammoniak mit Chlorcalciumlösung gefällt. Der entstehende weiße und sehr voluminöse Niederschlag ist auch in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich und kann deshalb durch wiederholtes Auskochen mit Wasser leicht von dem in siedendem Wasser leicht löslichen zimmtsauren Calcium befreit werden.

Durch Zersetzung des so gereinigten Calciumsalzes mit kohlensaurem Natrium und Fällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure erhält man die Distyrensäure rein, als weiße körnige Fällung, die nicht mehr zu Klumpen zusammenballt; sie liefs sich jetzt auch durch Papier filtriren und mit Wasser auswaschen.

Die so dargestellte Säure wurde bei 60 bis 70° getrocknet und analysirt.

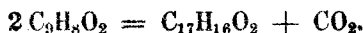
I.	0,2070 g	lieferten	0,1204	H ₂ O	und	0,6098	CO ₂ .
II.	0,2087 g	"	0,1254	"	"	0,6051	"
III.	0,2072 g	"	0,1240	"	"	0,6171	"
IV.	0,3132 g	"	0,1855	"	"	0,9291	"

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₂	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	80,95	80,34	81,02	81,23	80,90
H	6,35	6,46	6,84	6,65	6,58
O	12,70	—	—	—	—

Zu Analyse III. war eine Säure verwandt worden, welche durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und dem gleichen Vol. Wasser auf Zimmtsäure erhalten wurde, während zur Darstellung der Substanz für die Analysen I. und II. eine mit 1½ Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure gedient hatte.

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Zahlen für die Formel C₁₇H₁₆O₂.

Die Bildung der Distyrensäure aus der Zimmtsäure läßt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken :



Die Eigenschaften der Distyrensäure sind im Allgemeinen nicht sehr ansprechender Natur. Ich habe mich vergeblich bemüht, sie krystallisirt zu erhalten, es ist mir dies aus keinem Lösungsmittel gelungen. In Wasser ist sie sehr schwer löslich; selbst bei Siedetemperatur nimmt dasselbe nur geringe Mengen auf, welche sich bei längerem Stehen der filtrirten Lösung als amorphes, mit der Zeit sich grünlich färbendes Pulver abscheidet.

Sehr leicht löslich ist die Säure in Aether, Alkohol und Eisessig, bedeutend schwerer in Ligroin, doch fällt sie auch aus dieser heifs gesättigten Lösung beim Erkalten amorph aus.

Der Schmelzpunkt läßt sich nicht mit Sicherheit bestimmen, da der Uebergang aus dem festen Aggregatzustand in den flüssigen durch allmähliches Erweichen stattfindet. Bei 50° ist die Säure jedenfalls vollkommen geschmolzen.

Die Distyrensäure ist einbasisch.

Distyrensaures Calcium, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca$, wird erhalten durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Fällung mit Chlorcalciumlösung. In der Kälte entsteht ein weißer Niederschlag, welcher so voluminös ist, daß bei einiger Concentration die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Wird nach der Fällung jedoch bis zum Sieden erhitzt, so geht der Niederschlag stark zusammen; war das Salz noch nicht ganz rein, so bildet es bei der Siedetemperatur des Wassers halbweiche compacte Massen, während völlig reines Salz auch unter diesen Umständen hart und körnig bleibt. Abfiltrirt und gut ausgewaschen bildet es nach dem Trocknen ein rein weißes, sehr leichtes und lockeres Pulver, welches ebensowenig wie die Säure in krystallisirter Form erhalten werden konnte. Es ist auch in siedendem Wasser nur sehr schwer löslich.

0,2376 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0617 SO_4Ca .

	Berechnet für $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	7,38	7,64.

Distyrensaures Baryum, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ba$, wurde analog dem Calciumsalz durch Fällung mit Baryumchloridlösung aus der ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten; nur mußte letztere concentrirter angewandt werden, da das Baryumsalz in Wasser weit leichter löslich ist.

Es wurde als weiche teigige Masse gefällt, die beim Stehen hart wird.

Distyrensaures Silber, $C_{17}H_{15}O_2Ag$, wird aus dem Ammoniumsalz durch Fällung mit Silberlösung als weißer voluminöser Niederschlag erhalten, der bei 60° getrocknet ein leichtes, am Lichte sich braun färbendes Pulver darstellt.

Es zersetzt sich unter 100° nicht und ist auch in siedendem Wasser so gut wie unlöslich.

0,2314 g gaben 0,0688 Ag.

0,2315 g „ 0,0903 H_2O und 0,4810 CO_2 .

	Berechnet für (C ₁₇ H ₁₅ O ₃)Ag	Gefunden
C	56,82	56,67
H	4,18	4,83
Ag	30,08	29,73.

Distyrensäure-Aethyläther, C₁₇H₁₅O₂C₂H₅. — Wasserfreie Distyrensäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde am Rückflusskühler erwärmt, eine halbe Stunde lang gekocht, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen, mit kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt und der Ester in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers zuletzt im Vacuum blieb ein dickflüssiger Syrup von ätherischem Geruch zurück, der auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war.

0,2437 g lieferten 0,1618 H₂O und 0,7267 CO₂.

	Berechnet für C ₁₉ H ₂₀ O ₂	Gefunden
C	81,43	81,33
H	7,14	7,38.

Die Distyrensäure ist fast ohne Zersetzung destillirbar, es tritt zwar bei der Destillation eine geringe Gasentwicklung ein, doch besteht der grösste Theil des sehr dickflüssigen Destillats aus unzersetzter Distyrensäure. Um dieselbe in reinem Zustande wieder zu gewinnen, wurde das Destillat mit kohlen-saurem Natron gesättigt und durch Ausschütteln mit Aether von einer geringen Menge eines indifferenten braunen Oeles befreit. Aus der alkalischen Lösung erhält man die Säure durch Fälen mit Salzsäure sofort rein. Dafs es unveränderte Distyrensäure war, wurde durch die Verbrennung, sowie durch die Analyse ihres Calciumsalzes dargethan.

0,2720 g gaben 0,1614 H₂O und 0,8024 CO₂.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$	Gefunden
C	80,95	80,45
H	6,35	6,59
0,1888 g des bei 100° getrockneten Calciumsalzes gaben 0,0465 SO ₄ Ca.		
	Berechnet für $(C_{17}H_{14}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	7,38	7,24.

Dafs eine Säure von so complicirter Zusammensetzung bei der zur Destillation erforderlichen sehr hohen Temperatur gröfstentheils unzersetzt bleibt, ist einigermaßen auffallend. Man kann diese Operation sogar zur Reinigung der Säure benutzen, obwohl sie immerhin mit Verlust verbunden ist.

Wasserstoff im statu nascendi (Natriumamalgam und Wasser) wirkt nicht auf die Distyrensäure ein. Auch mit Brom giebt sie in Schwefelkohlenstofflösung kein Additionsproduct.

Durch vielstündiges Kochen mit Schwefelsäure, die mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser verdünnt ist, wird sie nicht verändert. Der Kohlenwasserstoff, welcher bei der Reaction neben der Distyrensäure auftritt, entsteht demnach direct und ist nicht ein weiteres Spaltungsproduct von zuerst gebildeter Distyrensäure.

Verhalten der Distyrensäure bei der Oxydation. — Bei der Oxydation der Säure mit Chromsäuregemisch stiefs ich anfangs auf unerwartete Schwierigkeiten. Die Reaction beginnt erst beim Erwärmen, ist anfangs ziemlich heftig, läfst aber bald nach und nach kurzem Kochen hört die Kohlensäureentwicklung gänzlich auf. Die grösste Menge der Distyrensäure ist jetzt in eine unlösliche Chromverbindung verwandelt, welche nicht oder nur äufserst langsam weiter angegriffen wird.

Dieses Hindernifs wurde dadurch beseitigt, dafs die Distyrensäure in möglichst wenig kohlensaurem Natrium gelöst und diese Lösung tropfenweise durch das Kühlrohr in ein siedendes Oxydationsgemisch von chromsaurem Kalium und über-

schüssiger Schwefelsäure eingetragen wurde. Nach Zusatz eines jeden Tropfens, der stets eine heftige Reaction hervorrief, wurde eine Zeit lang gekocht. Der Kolbeninhalt wurde schliesslich mit Wasser verdünnt und unter wiederholter Erneuerung des Wassers abdestillirt. Das Destillat, welches sauer reagierte, wurde mit kohlensaurem Calcium gesättigt und nach dem Filtriren auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus wenig Wasser wurden schöne Nadeln erhalten, welche in den charakteristischen Formen des benzoësauren Calciums krystallisirten und sich durch die Analyse als solches erwiesen.

0,1021 g der lufttrockenen Substanz verloren 0,0164 H_2O und gaben mit Oxalsäure gefällt und geglüht 0,0167 CaO.

	Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	16,07	16,06
Ca	11,90	11,69.

Die aus dem Salz abgeschiedene freie Säure zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 120 bis 121° und hatte alle Eigenschaften der Benzoësäure.

Im Destillationsrückstande wurde kein anderer organischer Körper gefunden; es ist daher, aufser Kohlensäure und Wasser, die Benzoësäure das einzige Oxydationsproduct der Distyrensäure.

II. Distyrol.

In dem ätherischen Auszuge des Rohproducts befindet sich der gebildete Kohlenwasserstoff.

Um ihn rein zu erhalten wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, darauf mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der ölige Rückstand für sich aus einer Kugelhöhre destillirt. Das Thermometer steigt hierbei bis etwa 305°, dann geht der Kohlenwasserstoff bis 320° über und es bleibt ein kleiner Rest noch höher siedender Producte. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, welcher zwischen diesen

Temperaturgrenzen übergegangen war, betrug aus 50 g Zimmtsäure constant 19 g. Durch ein- bis zweimal wiederholte Fractionirung gereinigt, destillirte dieser Körper bei 310 bis 312°.

Derselbe erwies sich als identisch mit dem in mehreren Literaturangaben bereits erwähnten *Distyrol*. Zuerst hat E. Erlenmeyer *) durch mehrstündiges Erhitzen von Zimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 240° diesen Kohlenwasserstoff erhalten und erwähnt, daß derselbe mit Brom ein krystallinisches Bromür $C_{16}H_{16}Br_2$ gäbe.

Ganz widersprechende Angaben wurden bald darauf von Th. Swarts **) gemacht, welcher durch Erhitzen von Zimmtsäure mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 190 bis 200° ein chlor- resp. bromhaltiges Oel erhalten haben will, welches sich mit Brom nicht zu verbinden vermag und welches er für ein Monochlorstyrol oder einen Körper C_8H_9Cl hält. — Krakau ***) endlich bestätigt die Angaben von Erlenmeyer im Allgemeinen und beschreibt das *Distyrol* als ein in Wasser untersinkendes Oel von violetter Fluorescenz, welches sich theilweise zersetzend, aber ohne Styrol zu regeneriren, etwas über 300° siede. Ein krystallinisches Bromadditionsproduct darzustellen ist ihm jedoch auch nicht gelungen.

Das von mir erhaltene *Distyrol* ist eine farblose Flüssigkeit mit ausgezeichnet schöner blauer Fluorescenz, welche besonders unmittelbar nach der Destillation hervortritt. Bei längerem Stehen verliert sich dieselbe und verschwindet schließlichs fast vollständig. Dasselbe ist der Fall beim Er-

*) Diese Annalen **185**, 122.

) Daselbst **187, 231.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1251.

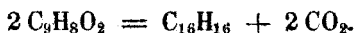
hitzen, während sie beim Erkalten wieder hervortritt. Es erstarrt in einer Kältemischung nicht. Sein spezifisches Gewicht wurde bei $0^\circ = 1,027$, bei $15^\circ = 1,016$ gefunden. Es dreht die Polarisationsebene nicht. Sein Siedepunkt liegt bei 310 bis 312° (Thermometer bis 220° im Dampf). Bei jeder Destillation bleibt aber eine geringe Menge hochsiedender Producte in der Kugelröhre zurück; es beruht dies auf einer interessanten Zersetzung, auf welche ich nachher ausführlich zurückkomme. In Folge davon wurde auch die Dampfdichte, die ich nach den Methoden von V. Meyer zu bestimmen versuchte, stets zu niedrig gefunden, wenn sich auch die im Schwefeldampf ausgeführten Bestimmungen dem richtigen Werthe näherten. So fand ich auf die letztere Weise einmal $7,07$, während die für $C_{16}H_{16}$ berechnete Dampfdichte $= 7,2$ ist.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche für die Formel $C_{16}H_{16}$ stimmen.

$0,2425$ g des mit Natrium völlig entwässerten Kohlenwasserstoffs lieferten $0,1715$ H_2O und $0,8197$ CO_2 .

	Berechnet für $C_{16}H_{16}$	Gefunden
C	92,31	92,19
H	7,69	7,86.

Es läßt sich daher die Bildung des Distyrols aus Zimmtsäure durch folgende Gleichung ausdrücken :



Oxydation des Distyrols. — 6 g Distyrol wurden mit 36 g saurem chromsauren Kalium und 60 g mit 2 Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt.

Die Reaction ist, wenn sie einmal begonnen hat, ziemlich heftig und es macht sich dabei ein starker Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar.

Nachdem bis zur Erschöpfung des Oxydationsgemisches gekocht worden war, hatte sich auch hier eine grüne, beim Erkalten hart werdende Chromverbindung gebildet, welche das ganze Product der Oxydation enthielt. Dieselbe wurde abfiltrirt, gepulvert und durch Kochen mit kohlensaurem Natrium zersetzt. Der vom Rückstand abfiltrirte alkalische Auszug liefs mit Salzsäure einen dicken weifsen Niederschlag fallen, welcher mit Wasserdämpfen übergetrieben sich als eine flüchtige Säure erwies. Dafs dieselbe *Benzoësäure* war, wurde in gleicher Weise nachgewiesen, wie bei der Oxydation der Distyrensäure.

0,2467 g des bei 140° getrockneten Calciumsalzes gaben 0,1172 SO_4Ca .

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}$	Gefunden
Ca	14,18	13,97.

Die aus dem Calciumsalz frei gemachte Säure krystallisirte in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 120°.

Auch hier konnte weder im Destillationsrückstand, noch in dem ungelösten Theil des Chromsalzes, welches mit Salzsäure und dann nochmals mit kohlensaurem Natrium behandelt wurde, ein anderes Oxydationsproduct nachgewiesen werden, als *Benzoësäure*.

Einwirkung von Brom.

Distyrolbromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2$. — Brom vereinigt sich mit dem Distyrol zu einem sehr charakteristischen Additionsproduct. Man muß nur, um dasselbe zu erhalten, den Kohlenwasserstoff mit einem indifferenten Lösungsmittel, am besten Schwefelkohlenstoff, verdünnen und das Brom gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst unter guter Abkühlung langsam und nicht in zu großem Ueberschuß zusetzen, da es sonst gleichzeitig substituierend wirkt und die Ausscheidung des festen Products vollständig verhindert werden kann.

Anfangs wird jeder Tropfen Brom beim Hineinfallen entfärbt; erst die letzten Antheile bedürfen hierzu längerer Zeit. Wird die Operation sorgfältig geleitet, so läßt sich eine Bromwasserstoffentwicklung fast vollständig vermeiden. Beim nachherigen freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich das Bromid als eine krystallinische lockere Masse ab, welche von der letzten Mutterlauge durch Absaugen befreit, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und sodann aus heifsem absoluten Alkohol umkrystallisirt wurde.

Das so erhaltene schneeweiße, aus lockeren Nadeln gebildete Product schien völlig rein zu sein, zeigte aber anfänglich keinen constanten Schmelzpunkt; erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig gelang es, einen constant bei 102° schmelzenden Körper zu bekommen..

Das Distyrolbromid¹ ist sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Ligroin. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, concentrisch vereinigten, seideglänzenden Nadelchen, aus Aether kann man bei langsamem Verdunsten etwas längere Nadeln erhalten.

I. 0,2156 g der bei 50° getrockneten Substanz gaben 0,0908 H_2O und 0,4105 CO_2 .

II. 0,2933 g gaben durch Erhitzen mit Kalk zersetzt 0,29763 AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}Br_2$	Gefunden
C	52,17	51,93
H	4,35	4,68
Br	43,48	43,18.

Es bleibt daher kein Zweifel, daß dieser Körper wirklich die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}Br_2$ hat. Durch die Existenz dieses Bromadditionsproducts wird sowohl die Formel des Distyrols, wenn die mangelhafte Dampfdichtebestimmung an derselben noch Zweifel übrig ließ, bestätigt, als auch gleichzeitig dieser Kohlenwasserstoff als eine ungesättigte Verbindung

charakterisirt. Es gelang mir indeß nicht, daraus den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des Dibromids wurde nur das Brom fortgenommen und Distyrol zurückgebildet. Auch ein Versuch, das Distyrol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in den gesättigten Kohlenwasserstoff zu verwandeln, führte nicht zum Ziel. Nach achtstündigem Erhitzen auf 140 bis 150° war das Distyrol, abgesehen von etwas jodhaltiger Substanz, die sich beim Destilliren zersetzte, unverändert geblieben.

Zersetzung des Distyrols durch die Wärme. — Es ist bereits erwähnt worden, daß das Distyrol bei seiner Siedetemperatur eine allmähliche Zersetzung erleidet, welche um so interessanter erschien, als dabei neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auch solche auftraten, deren Siedepunkt unter 200° lag.

Um diese Spaltung näher zu studiren, wurden 5 g Distyrol in einem passenden Fractionirkolben mit aufgerichtetem und verschlossenem Ansatzrohr am Rückflusskühler erhitzt und die Flamme so regulirt, daß sich der Kohlenwasserstoff beständig im Sieden befand. Ein in den Dampf gehängtes Thermometer zeigte schon nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur an und dieses dauerte fort. — Nach fünfstündigem Erhitzen, während dessen sich die Flüssigkeit gelb, braun und schließlich ganz dunkel gefärbt hatte, wurde die Operation unterbrochen und der Kolbeninhalt fractionirt. Ein kleiner Theil ging unter 200° über, dann stieg das Thermometer schnell bis 300°, es destillirte unverändertes Distyrol über und dann kamen sehr hochsiedende, dickflüssige Producte.

Nochmalige Destillation des unter 200° Uebergegangenen ergab eine unter 150° siedende Flüssigkeit.

Um über diese Zersetzung ins Klare zu kommen, wurden etwa 50 g Distyrol verarbeitet; davon immer je 8 g etwa in

der angegebenen Weise vier bis fünf Stunden lang erhitzt, dann der Theil abdestillirt, welcher unter 200° übergang und der Rückstand weiter gekocht, bis das Distyrol völlig in niedrig und hoch siedende Zersetzungsproducte gespalten war. Es wurden so 10 g eines unter 200° siedenden Destillats gesammelt und dasselbe in systematischer Weise fractionirt.

Hierdurch gelang es, aus dem anfangs zwischen 120 und 150° übergehenden Gemenge einen niedriger destillirenden Antheil und schliesslich eine bei 111 bis 113° siedende Fraction zu erhalten, deren Analyse für *Toluol* stimmende Zahlen lieferte.

0,2582 g des über Natrium getrockneten Kohlenwasserstoffs gaben
0,2088 H_2O und 0,8452 CO_2 .

	Berechnet für C_7H_8	Gefunden
C	91,80	91,04
H	8,70	8,94.

Mit einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gab dieser Kohlenwasserstoff ein festes Nitroproduct, welches abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, in langen farblosen Nadeln anschoss, die beim Vergleich alle Eigenschaften des so charakteristischen Dinitrotoluols (1 : 2 : 4) zeigten. Der Schmelzpunkt lag etwas über 70° ($C_6H_5[NO_2]_2-CH_3$ schmilzt bei $70,5^{\circ}$).

Nicht so leicht war es, über die höher siedenden Antheile sich Klarheit zu verschaffen. Auch bei häufig wiederholter fractionirter Destillation konnten keine constant siedenden Kohlenwasserstoffe isolirt werden. Die Portionen, welche von 130 bis 135 , 135 bis 140 , 140 bis 145 und 145 bis 150° übergingen, blieben sich, abgesehen von einigen unregelmässigen Schwankungen, gleich und es musste daher aufgegeben werden, auf diesem Wege Näheres über die Natur der einzelnen Bestandtheile zu erfahren.

Zu besseren Resultaten führten dagegen die Versuche,

welche angestellt wurden, um aus dem Kohlenwasserstoffgemenge charakteristische Derivate zu erhalten.

Da es nahe lag, *Styrol* unter den Zersetzungsproducten zu vermuthen, so liefs ich auf eine ungefähr bei 140° siedende Fraction Brom einwirken. In der That wurde jeder Tropfen sofort entfärbt und am anderen Tage war das Ganze krystallinisch erstarrt. Durch Absaugen und Abpressen von anhängendem Oel befreit, wurde dies Bromproduct aus Alkohol umkrystallisirt. Es war in siedendem Alkohol sehr leicht löslich, in kaltem beträchtlich weniger, so dafs die warme Lösung beim Erkalten gewöhnlich zu einem Brei von kleinen Nadeln erstarrte. Genau dasselbe Verhalten zeigte reines Styrolbromid, welches zur Vergleichung dargestellt wurde. Ueberhaupt waren beide Substanzen im Aussehen und in ihren Eigenschaften nicht von einander zu unterscheiden. Im Röhrchen schmolzen sie völlig gleichzeitig bei 72 bis 73°. Der Schmelzpunkt des Styrolbromids, welcher in den Lehrbüchern zu niedrig angegeben wird, liegt nach Breuer und Zincke *) bei 73,5 bis 74°, nach Miller **) bei 73°. Auch die Analyse bestätigte, dafs der Körper Styrolbromid, $C_8H_8Br_2$, war.

0,3385 g Substanz gaben mit Kalk geglüht und durch Silberlösung gefällt 0,4780 AgBr.

0,2872 g Substanz gaben 0,3792 CO_2 und 0,0815 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_8Br_2$	Gefunden
C	36,36	36,01
H	3,03	3,15
Br	60,61	60,09.

Die höher siedenden Fractionen dieses Kohlenwasserstoffgemisches gaben auf Zusatz von Brom nur flüssige Producte. Ebenso wenig konnten aus denselben feste Nitroderivate dargestellt werden. Dagegen lieferten sie mit rauchender Schwefelsäure eine wohlcharakterisirte Sulfosäure, deren Bildung

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1399.

**) Daselbst 11, 1450.

sich nicht auf Styrol zurückführen läßt, da nach den Angaben von Blyth und Hofmann *), welche ich bei Wiederholung des Versuchs mit ganz reinem, nach der Methode von Fittig und Binder dargestelltem Styrol bestätigt fand, dieser Kohlenwasserstoff mit rauchender Schwefelsäure sich nur polymerisirt, aber keine Sulfosäure giebt.

Es wurden deshalb die höher als das Styrol siedenden Fractionen mit rauchender Schwefelsäure behandelt und die gebildete Sulfosäure in ihr Baryumsalz verwandelt. Dieses krystallisirte dem Aussehen nach durchaus einheitlich in glänzenden Nadeln oder Blättchen, die in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser weniger löslich waren und die Zusammensetzung des cumolsulfosauren Baryums besaßen.

0,2766 g des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,1207 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\text{Ba}$	
Ba	25,61	25,66.

0,3608 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0116 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	
H_2O	3,25	3,21.

Das Baryumsalz der Cumolsulfosäure, dem das obige Salz in jeder Beziehung gleicht, krystallisirt, wie zuerst Fittig, Schäffer und König **) gefunden haben und wie dies für das in Wasser schwerer lösliche Baryumsalz von Spica ***) bestätigt wurde, mit 1 Mol. Wasser, im Gegensatz zum propylbenzolsulfosauren Baryum, welches wasserfrei krystallisirt.

Eine fernere Bestätigung der Anwesenheit von Isopropylbenzol unter den Zersetzungsproducten des Distyrols gab die Analyse einer Fraction, welche durch häufig wiederholte

*) Diese Annalen 53, 289.

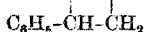
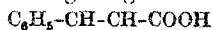
**) Dasselbst 149, 324.

***) Gazz. chim. 9, 433. Nach Spica entstehen durch Auflösen von Cumol in Schwefelsäure zwei isomere Säuren.

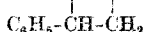
fractionirte Destillation der höher siedenden Antheile erhalten war und zwischen 148 und 151° übergieng. Die gefundenen Zahlen, 90,37 pC. C und 9,65 pC. H, nähern sich den für Cumol berechneten (90,00 pC. C, 10,00 pC. H), obwohl dieselben noch auf eine geringe Verunreinigung durch Styrol schliessen lassen, wie ja denn die Möglichkeit einer vollkommenen Trennung zweier Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte nur um wenige Grade differiren, mittelst fractionirter Destillation bei den mir zu Gebote stehenden kleinen Mengen von vornherein ausgeschlossen war.

Jedenfalls ist durch diese Untersuchung mit Sicherheit der Nachweis geliefert, dass bei der Zersetzung des Distyrols Toluol und Styrol entstehen und mit grosser Wahrscheinlichkeit auch dargethan, dass sich gleichzeitig Isopropylbenzol bildet.

Hypothesen über die Constitution des Distyrols und der Distyrensäure. — Die mitgetheilten Beobachtungen gestatten noch keine ganz genaue Einsicht in die stattfindende Reaction. Am nächstliegenden wäre die Annahme, dass aus einem Molecul Zimmtsäure Kohlensäure austrete und der Rest sich mit einem zweiten Molecul unter Lösung der doppelten Bindungen vereinige; dass dann, in einer zweiten Phase der Reaction, die gebildete Distyrensäure nochmals Kohlensäure abspalte und Distyrol gäbe. Man würde so zu den folgenden beiden Formeln gelangen :



Distyrensäure.



Distyrol *).

Diese Ansicht ist jedoch, wenigstens was das Distyrol anbetrifft, wenig wahrscheinlich, da dieser Kohlenwasserstoff durch die Darstellung eines Bromadditionsproductes unzweifelhaft als ungesättigte Verbindung gekennzeichnet wurde, und

*) Eine Formel, die bereits durch Engler und Leist für ein durch trockene Destillation des zimmtsauren Calciums erhaltenes krystallisirtes Polystyrol aufgestellt wurde. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 254.)

die Annahme, daß Brom bei der Anlagerung einfach gebundene Kohlenstoffatome trennt, ohne jede Analogie ist.

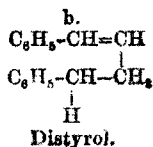
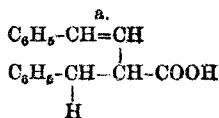
Durch Fittig's Untersuchung der Isatropasäure und ihrer bei trockener Destillation entstehenden Zersetzungsproducte*), namentlich durch die von ihm festgestellte Thatsache, daß die Isatropasäure sowohl, wie der Kohlenwasserstoff Atronol bei der Oxydation Anthrachinon und Orthobenzoylbenzoësäure liefern, ist es äußerst wahrscheinlich gemacht, daß bei der Umwandlung der Atropasäure die Wasserstoffatome des Benzolrings nicht unbetheiligt bleiben.

Anders verhält es sich mit der Bildung von Distyrensäure und Distyrol, welche mir als einzige Oxydationsproducte Benzoësäure gaben. Hier ist anzunehmen, daß die Reaction sich allein auf die Seitenketten beschränkt, der Benzolring selbst aber völlig intact bleibt.

Zieht man dieses in Betracht, so scheint mir folgende Hypothese die wahrscheinlichste.

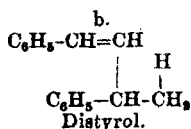
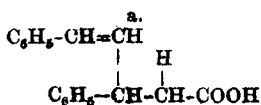
Ein Molecul der Zimmtsäure spaltet unter dem Einfluß der Schwefelsäure und der hohen Temperatur Kohlensäure ab; der Wasserstoff der Carboxylgruppe wird dadurch in Freiheit gesetzt und lagert sich, wie Wasserstoff im status nascendi, an ein zweites Molecul Zimmtsäure an; dadurch wird die doppelte Kohlenstoffbindung in dem letzteren gelöst und die andere freie Valenz durch den Rest des ersten Moleculs gesättigt. Hierauf folgt eine abermalige Abspaltung von Kohlensäure. Ein solcher Vorgang könnte zu zweierlei Formeln führen :

I.



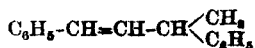
*) Diese Annalen **206**, 34 ff.

II.



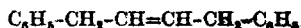
Die Frage, ob eine der Formeln I. a oder II. a der Distyrensäure zukommt, will ich völlig dahingestellt sein lassen; sie scheint zum Distyrol nicht in der einfachen Beziehung zu stehen, wie es nach solcher Constitution der Fall sein müßte. Wäre sie ein intermediäres Product der Distyrolbildung, so hätte sie mit Schwefelsäure oder Kalk erhitzt diesen Kohlenwasserstoff liefern müssen. Dies ist aber nicht der Fall; nach mehrstündigem Kochen mit Schwefelsäure gewann ich, wie oben bereits erwähnt, die Distyrensäure völlig unverändert zurück, beim Erhitzen mit Kalk erhielt ich braune schmierige Producte, aus denen sich kein Kohlenwasserstoff in reinem Zustande isoliren liefs.

Dagegen scheint mir für das Distyrol die Formel II. b die wahrscheinlichste, da sie am besten die Beobachtungen erklärt, welche ich über den Kohlenwasserstoff gemacht habe. Hierher gehört namentlich die merkwürdige Zersetzung des Distyrols durch die Hitze, als deren Producte neben sehr hoch siedenden, nicht isolirbaren Kohlenwasserstoffen Toluol, Styrol und höchst wahrscheinlich auch Isopropylbenzol entstehen. Es dürfte kaum ein analoger Fall bekannt sein, wo mit solcher Leichtigkeit, beim einfachen Erhitzen auf Siedetemperatur, ein Kohlenwasserstoff in ähnlicher Weise gespalten wird *). Diese Spaltung nun scheint mir durch die unsymmetrische Formel :

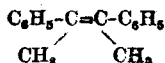


*) Höchstens helfe sich die von Thorpe und Young (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 556) beobachtete Zersetzung der Paraffine in niedrigere Homologe und in Olefine zur Vergleichung heranziehen, obwohl auch diese nur in geschlossenen Röhren, bei höherem Druck, stattfindet.

besser erklärt zu werden als durch eine mehr symmetrische, wie sie durch :

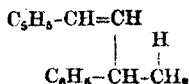


oder auch :



dargestellt werden würde.

Freilich ist obige Zersetzung keine glatte, wie das Auftreten einer nicht geringen Menge hochsiedender Körper zeigt. Dennoch spricht der Umstand, daß eine Bildung von Toluol, Styrol und Cumol überhaupt stattfindet, für die Formel :



Durch Spaltung des Molecules in der Mitte und eine Wanderung des isolirt geschriebenen H-Atoms würde man zu Styrol kommen, durch Spaltung an Stelle der doppelten Bindung zu den Resten von Toluol und Cumol, welche zu ihrer Bildung noch zweier H-Atome aus einem zweiten Molecule Distyrol bedürfen.

Sei es nun, daß man diese Formel oder eine andere der hier erwähnten möglichen vorzieht, so deutet jedenfalls Alles darauf hin, daß das Distyrol der Stilbenreihe angehört und als ein *Diphenylbutylen* aufzufassen ist.

Nachschrift. — Bei der Beschreibung des *hydrocumarilsauren Silbers* S. 168 ist aus Versehen die Analyse dieses Salzes nicht mit angeführt.

I. 0,1864 g des Salzes gaben 0,2739 CO₂ und 0,0475 H₂O.

II. 0,2392 g gaben 0,0956 Ag.

	Berechnet für C ₉ H ₇ O ₂ Ag	Gefunden
C	39,85	40,08
H	2,58	2,83.

Straßburg, im October 1882.