

gestellt wird, wie dies Gebhard glaubt, sondern nur als ein sekundärer Prozeß aufgefaßt wird, treten nun nach dem Vorhergegangenen mehrere, leicht chemisch zu verfolgende Erscheinungen neben einander auf. Die Resultate der quantitativen Untersuchung auf chemischem und elektrochemischem¹⁾ Wege sollen später in der eingangs erwähnten Dissertation mitgeteilt werden.

151. Emil Erlenmeyer und G. Hilgendorff: Zur Zimtsäure-Frage.

(Eingegangen am 17. Februar 1910.)

Die Untersuchung von Riiber und Goldschmidt²⁾ im zweiten Hefte dieser Berichte haben im Vergleich zu dem von uns im letzten Jahre mitgeteilten Tatsachenmaterial wesentlich neues nicht gebracht.

Durch die Untersuchung wird nämlich das von uns zuerst beschriebene³⁾ verschiedene Verhalten der synthetischen und der Storaxzimtsäure bei der Krystallisation aus Äther bestätigt und durch den interessanten, aber vergeblichen Versuch, einen Krystall von Storaxzimtsäure in einer gesättigten Lösung von synthetischer Zimtsäure weiter wachsen zu lassen, besonders anschaulich gemacht.

Die synthetische Zimtsäure verhält sich bei diesem Versuche nicht wie ein mechanisches Gemenge von viel Storaxsäure und einer geringen Verunreinigung, sondern wie ein selbständiger Körper mit abweichendem Krystallisationsvermögen.

Desgleichen konnten die genannten Autoren den von uns festgestellten⁴⁾ Chlorgehalt, der früher⁵⁾ von der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebrachten Zimtsäuren bestätigen.

Auch wir haben seiner Zeit, aus den uns von Kahlbaum überlassenen Rückständen der Destillation von synthetischem Zimtsäureester, eine in glänzenden Blättchen krystallisierende, bei 247° schmelzende chlorhaltige Säure isoliert, bei deren Titration sich das Molekulargewicht 183 ergab, d. i. das Molekulargewicht der Chlorzimtsäure.

Endlich bestätigten die genannten Autoren die von uns⁶⁾ mitgeteilten Beobachtungen, wonach eine Reihe von substituierten Zimtsäuren das Kry-

¹⁾ Vergl. Fußnote 9, S. 954.

²⁾ Diese Berichte 43, 453 [1910]. ³⁾ Ebenda 42, 502 [1909].

⁴⁾ Diese Berichte 42, 508, vierter Absatz [1909].

⁵⁾ Die jetzt von der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebrachte synthetische Zimtsäure, von einer anderen Firma dargestellt, besteht aus einheitlicher Storaxzimtsäure.

⁶⁾ Diese Berichte 42, 2665 [1909], 6. Abh.

stallisationsvermögen der Storaxzimtsäure aus Äther, wie wir fanden, z. T. schon in einer Beimengung von 1%, zu beeinflussen imstande sind.

Untersucht hatten wir *o*-, *m*- und *p*-Chlorzimtsäure, alle drei durch Perkin'sche Reaktion aus den Aldehyden gewonnen, ferner *o*- und *p*-Methoxylimtsäure, *p*-Toluylsäure, sowie *o*- und *p*-Oxylimtsäure.

Über die z. T. recht interessanten Resultate dieser Mischungsversuche sollte später eingehend berichtet werden.

Durch die Vergleichung der Mischungen mit der von uns benutzten chlorfreien synthetischen Zimtsäure haben wir die Überzeugung gewonnen, daß trotz der äußerlichen Ähnlichkeit einiger Mischungen mit der synthetischen Zimtsäure keine mit unserer chlorfreien synthetischen Zimtsäure identisch ist. Die Mischungsversuche mit den drei Chlorzimtsäuren hatten wir deshalb nicht erwähnt, weil wir von dem Augenblick an, als wir wußten, daß die Kahlbaumsche synthetische Zimtsäure ohlorhaltig ist, alle synthetische Zimtsäure, die wir zur Darstellung von Heterozimtsäure oder von Derivaten benutzten, aus natürlichem entblausäuertem Benzaldehyd oder aus dem garantiert chlorfreien Benzaldehyd der Firma Schimmel darstellten.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß wir uns fortgesetzt davon überzeugten, daß der angewandte Benzaldehyd und die daraus gewonnene synthetische Zimtsäure, sowie die aus ihr erhaltene Heterozimtsäure ebenso wenig Chlor enthielt wie die Storaxzimtsäure¹⁾.

Die von Riiber und Goldschmidt in ihrer Abhandlung S. 460 gemachte Annahme von der Verunreinigung unserer Heterozimtsäure, die sie selbst nicht unter Händen hatten, durch Chlorzimtsäure ist daher nicht zulässig.

Die auf S. 461 angedeutete Möglichkeit, es könnten andere substituierte Zimtsäuren die Ursache der Verschiedenheit unserer chlorfreien Heterozimtsäure und der Storaxzimtsäure sein, haben wir diese Berichte 42, S. 2665 schon besprochen.

¹⁾ Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß selbst die best kristallisierte Storaxzimtsäure, welche bei der Prüfung mit Soda und Salpeter sich chlorfrei erweist, mit der Kupferoxydperle in der Flamme des Bunsen-Brenners erhitzt, dieser eine intensiv grüne Färbung zu verleihen vermag. Am besten gelingt der Versuch, wenn man die Probe zuerst in den inneren Flammenkegel hält und dann erst langsam aus diesem an den äußeren Rand der Flamme bringt.

Wir konnten uns davon überzeugen, daß chlorfreies Kupfercarbonat, welches sich je nach der Art des Erhitzens aus organischen Körpern mit dem Kupferoxyd leicht bilden kann, gleichfalls die Flamme grün färbt. Man sieht daraus, daß die Reaktion mit der Kupferoxydperle leicht zu Fehlschlüssen Veranlassung geben kann.

Für die Prüfung der verschiedenen Benzaldehyde auf Chlorgehalt benutzten wir die von Gildemeister und Hoffmann in ihrem Werk über ätherische Öle S. 578 angegebene einfache, aber zuverlässige Methode.

Da unsere nach den verschiedensten Methoden gewonnene Heterozimtsäure auch schwefel- und stickstofffrei ist, so können nur noch alkyl-, hydroxyl- und alkyloxy-substituierte Zimtsäuren in Frage kommen. Die Anwesenheit einer der letztgenannten Zimtsäuren ließ sich jedoch in keinem Falle nachweisen.

Es seien hier noch einige Analysen mitgeteilt, welche mit Heterozimtsäure-Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.97, H 5.41.

Gef. C I. 72.79, II. 73.18, III. 72.86, IV. 73.06, V. 73.00, VI. 72.86, VII. 72.90.

» H » 5.74, » 5.46, » 5.53, » 5.54, » 5.76, » 5.20, » 4.96.

Zu der von uns geäußerten Meinung, daß nicht nur substituierte Zimtsäuren das Krystallisationsvermögen der Storaxzimtsäure beeinflussen, sondern daß es auch eine nicht substituierte Zimtsäure geben müsse, welche in der von uns untersuchten chlorfreien, synthetischen Zimtsäure enthalten, dieser ihre besonderen, von denen der Storaxsäure abweichenden Eigenschaften verleiht, wurden wir durch die häufig wiederholte Umwandlung der Storaxsäure in synthetische Zimtsäure auf dem folgenden, leicht nachzuprüfenden Wege veranlaßt.

Man oxydiert je 25 g der als einheitlich anerkannten Storaxzimtsäure, mit ca. 10 g Natronhydrat in Wasser gelöst, mit Kaliumpermanganat unter gleichzeitiger Wasserdampfdestillation.

Der übergegangene Benzaldehyd liefert bei der Perkinschen Reaktion nicht Storaxzimtsäure, sondern synthetische Zimtsäure, aus der sich durch unser Fällungsverfahren Heterozimtsäure herausarbeiten läßt.

Da bei der Wasserdampf-Destillation des durch Oxydation aus Storaxsäure erhaltenen Benzaldehyds aus alkalischer Lösung alle Säuren und, wie wir feststellen konnten, auch die Oxybenzaldehyde zurückgehalten werden, bei der Oxydation der Storaxsäure aber die Bildung von chlor-, stickstoff- und schwefelhaltigen Benzaldehyden, sowie von alkylierten oder alkyloxylierten Aldehyden ausgeschlossen ist, bleibt nach dem jetzigen Stand unseres Wissens allein die Annahme zulässig, daß sich der Storaxbenzaldehyd als solcher in seinen Eigenschaften ändern kann. Das Resultat dieses Versuchs wurde dadurch bestätigt, daß auch der aus natürlichem blausäurehaltigem Benzaldehyd-Gehe leicht zu erhaltende Storaxbenzaldehyd, wie eine sehr große Zahl von Versuchen zeigte, durch Alkalien entweder in synthetische, in einzelnen Fällen auch in Heterozimtsäure liefernden Benzaldehyd umgewandelt wird. Der von uns zur Darstellung von synthetischer Zimtsäure benutzte natürliche, blausäurefreie Benzaldehyd der Firma Schimmel ist auf diese Weise aus Storaxbenzaldehyd entstanden.

Es handelt sich darum, auf Grund dieser Versuche den Konstitutionsbeweis des bei der Behandlung des Storaxbenzaldehyds durch Alkalien entstehenden Begleitdehyds zu führen. Wie alle Konstitutionsbeweise läßt sich auch dieser nur mit Hilfe der Ausschließungsmethode erbringen.

Wer also der Ansicht ist, daß bei der Behandlung von Storaxbenzaldehyd mit Alkalien und darauffolgender Wasserdampf-Destillation die Bildung eines Benzaldehyds von anderer Zusammensetzung, insonderheit eines substi-

tuieren Benzaldehyds ausgeschlossen ist, wird zu dem Schluß genötigt, daß die Verschiedenheiten der Benzaldehyde und damit auch der Zimtsäuren nicht auf Verunreinigung durch ein Substitutionsprodukt zurückführbar ist. Es bleibt für ihn nur die Annahme übrig, daß der Benzaldehyd und die Zimtsäure bei gleichbleibender Konstitution ihre Eigenschaften zu ändern vermögen.

Die Resultate unserer Untersuchung über die verschiedenen Benzaldehyde sollen bald folgen.

152. E. Richter: Antwort auf die von Ernst Deußen gemachten Bemerkungen zu E. Richters Arbeit: »Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Öles von Daucus Carota.«

(Eingegangen am 9. März 1910.)

Die von Hrn. Deußen (S. 523—524 dieser »Berichte«) gegen oben genannte Arbeit gemachten Bemerkungen erscheinen mir in keinem Falle geeignet, die Ergebnisse meiner Arbeit über das Möhrenöl zu beeinflussen. Ich werde auf den Inhalt der Ausführungen des Hrn. Deußen antworten, sobald die von ihm für später in Aussicht gestellten Mitteilungen über diesen Gegenstand erschienen sind. Was die Fußnote auf S. 402 meiner Arbeit im Archiv der Pharmazie, Bd. 247, anbetrifft, so ist dieselbe durch ein Versehen der Druckerei, an falsche Stelle gekommen. Sie bezieht sich auf das Derivat des Limonens, des Nitrolpiperids auf der folgenden Seite 403.

153. Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz: Über die Bildung von Rubeanwasserstoff bei der analytischen Trennung von Cadmium und Kupfer.

(Eingegangen am 16. März 1910.)

In seiner »Qualitativen Analyse unorganischer Substanzen«¹⁾ schreibt H. Biltz: »Charakteristisch ist für Cadmium, daß es selbst, wie seine Verbindungen, beim Erhitzen mit der Lötrohrflamme auf Kohle einen braunen Beschlag gibt. Es ist dringend nötig, diese Identitätsprobe auf Cadmium anzustellen, da bei der Analyse kupferhaltiger Substanzen mit Schwefelwasserstoff an Stelle des Cadmiums ein flockiger, rötlicher oder bräunlicher Niederschlag ausfallen kann, der aus Rubeanwasserstoff, $C_2H_4N_2S_2$, besteht. Dieser Niederschlag ist entstanden durch Addition zweier Moleküle Schwefelwasserstoff an das beim Übergange von Cupriccyanid in Cuprocyanid frei werdende Cyan C_2N_2 «. In den »Übungsbeispielen aus der unorganischen Experimentalchemie«²⁾ von H. und W. Biltz findet sich vor der Beschreibung des Übungspräparates Rubeanwasserstoff nach F. Wöhler, Vöckel und Formáneck

¹⁾ II. Aufl., S. 28 [1906]. Veit & Co., Leipzig.

²⁾ S. 86 [1907]. W. Engelmann, Leipzig.