

314. F. C. Lorenz: Darstellungsweise und neue Verbindungen des Stilbens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Behr und van Dorp haben gezeigt, dass sich beim Ueberleiten von Toluol über glühendes Bleioxyd, neben anderen Kohlenwasserstoffen, Stilben bilde. Hierdurch schien eine Gelegenheit gegeben, diesen interessanten Körper in grösserem Maassstabe darzustellen und etwas weiter als bisher zu untersuchen. Zugleich handelte es sich um Feststellung der Ausbeuten und Untersuchung der Nebenprodukte, welche bei diesem Process entstehen.

Auf Anrathen des Hrn. Professor Liebermann habe ich die Untersuchung aufgenommen, welche zu zwei bisher unbekanntem Derivaten des Stilbens geführt hat.

Darstellung des Stilbens: Grössere Mengen Toluol wurden langsam — in 10 Secunden ein Tropfen — über Bleioxyd geleitet, welches in eisernen Röhren bei dunkler Rothgluth erhalten wurde. Mit Hilfe dieses constanten Apparates resultirt ein theils festes, theils flüssiges Destillat. Ersteres besteht hauptsächlich aus Stilben, Letzteres aus einer Lösung von Stilben und daneben entstandenen Kohlenwasserstoffen in unverändert übergegangenem Toluol. Nach Abdestilliren des Toluols bleibt ein halbfester Körper zurück, der mit dem erhaltenen festen Destillate vereinigt, ungefähr 18 pCt. des angewandten Toluols ausmacht. Bei einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man völlig reines Stilben. Dasselbe beträgt ca. 16 pCt. des angewandten Toluols, und im Ganzen wurden bisher 150 Grm. davon verarbeitet.

Die vom Alkohol befreite Mutterlauge des Stilbens wurde der fractionirten Destillation unterworfen und die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen, theils festen, theils flüssigen Destillate getrennt untersucht. Das Resultat dieser Untersuchung war, dass neben Stilben folgende, auf das Bestimmteste nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe entstehen:

1. Diphenyl. Dasselbe verdankt seine Entstehung höchstwahrscheinlich dem Benzol, welches dem angewandten käuflichen Toluol beigemischt war. Der Nachweis geschah durch Ueberführung in Dibromdiphenyl.

2. Phenanthren. Dieser Kohlenwasserstoff fand sich in grösserer Menge in den zwischen 310 und 350° C. übergegangenem Destillaten. Es wurde in das Chinon übergeführt und als solches analysirt.

3. Anthracen. Dasselbe fand sich in geringer Menge in den über der Thermometergrenze siedenden Produkten und wurde durch Ueberführung in Antrachinon und Alizarin nachgewiesen.

4. Flüssige Kohlenwasserstoffe. Dieselben bestehen wahrschein-

lich aus Ditolyl, da als einzig fassbares Oxydationsprodukt Benzoösäure erhalten wurde.

Benzyltoluol und Naphtalin konnten trotz wiederholter Prüfung nicht nachgewiesen werden und entstehen also bei der Behandlung von Toluol mit Bleioxyd nicht.

Stilbenderivate. Die Behandlung des Stilbens mit Salpetersäure hatte, wie bereits Laurent anführt, bisher immer zu harzigen Körpern geführt. Der Versuch wurde daher in der Weise abgeändert, dass Stilben ohne Erwärmen in Aether gelöst und unter starkem Abkühlen mit rauchender Salpetersäure tropfenweise versetzt wurde. Die heftige Reaction rührt natürlich hauptsächlich von der Einwirkung der Salpetersäure auf den Aether her. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatte sich eine in schönen weissen Nadeln krystallisirende Substanz in grossen Krystallrosetten abgeschieden. Als Mengenverhältnisse wurden 7 Grm. rauchende Salpetersäure auf 1 Grm. Stilben angewandt, welches in 26 Grm. Aether gelöst war. Die Ausbeute an der krystallisirten Verbindung beträgt 14 pCt. Die Substanz ist löslich in Eisessig und krystallisirt daraus wieder in Nadeln. Sie schmilzt bei 220° unter Entweichen von rothen Dämpfen, concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in derselben Weise. Sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff; Brom, nascirender Wasserstoff, Oxydationsgemische wirken nach den bisher angestellten Versuchen schwer ein. Die Analyse dieser neuen Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
pCt. C	65.7	66.2	66.4
pCt. H	4.9	4.7	4.3
pCt. N	14.94	15.14	16.25
pCt. O	14.46	13.96	13.05.

Die gefundenen Zahlen führen zu der Rohformel $C_{14} H_{11} N_3 O_2$, deren berechnete procentische Zusammensetzung ebenfalls oben angegeben ist.

Danach sind 3 Atome Stickstoff und nur 2 Atome Sauerstoff vorhanden; der Stickstoff also keineswegs als Nitrogruppe darin enthalten. Die Bildung des Körpers steht wahrscheinlich mit der Entstehung anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aether in Verbindung. Es scheint hier eine neue Klasse von Körpern vorzuliegen, die weiterer, vorbehaltener Untersuchung bedarf.

Kocht man die eben beschriebene schwer lösliche weisse Substanz einige Zeit mit Alkohol, so löst sie sich schliesslich auf und ist dann in eine andere Verbindung verwandelt. Dieselbe krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols in schönen seideglänzenden gelben

Nadeln. Sie schmilzt unter allmählichem Erweichen zwischen 60 und 70° C. ohne Zersetzung und ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Die Analyse dieser Verbindung ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
pCt. C	71.9	—	72.4
pCt. H	5.14	—	4.74
pCt. N	8.45	8.52	9.05
pCt. O	14.82	—	13.81.

Diese Zahlen lassen die Rohformel $C_{28}H_{22}N_3O_4$ zu.

Die Mutterlauge der weissen Substanz, welche aus der Lösung von Stilben in Aether beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhalten wurde, liefert beim Verdunsten des Aethers, Umkrystallisiren aus Eisessig und Abdampfen desselben ein stark nach Bittermandeln riechendes Oel, sowie eine prachtvoll in farblosen grossen Prismen krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt zwischen 123 und 125° C. liegt.

Die Formeln der neuen Verbindungen sind bisher nur aus der Analyse ermittelt und daher als vorläufige zu betrachten.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

315. C. Liebermann: Ueber die aus aromatischen Oxyverbindungen und salpetriger Säure entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 18. Juli; vorgetr. in der Sitzung vom 27. Juli vom Verfasser.)

Im Verfolg ihrer schönen Entdeckung des Nitrosophenols haben Baeyer und Caro¹⁾ die interessante Thatsache festgestellt, dass der vor Kurzem²⁾ von mir aus Phenol und salpetrigsäurehaltiger (conc.) Schwefelsäure gewonnene Farbstoff sich direct aus Nitrosophenol beim Zusammenbringen mit Phenol und conc. Schwefelsäure bildet. Sie glauben durch diese Reaction der Frage nach der Constitution der von mir beschriebenen Farbstoffgruppe näher zu kommen und stellen

für den Phenolfarbstoff die Formel $N \begin{cases} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \\ OH \end{cases}$ auf.

Hierdurch sehe ich mich gegen meinen Wunsch genöthigt, meine bei Fortführung der Untersuchung gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

1) Diese Berichte VII, S. 963.

2) Diese Berichte VII, S. 247.