

373. R. Nietzki: Ueber Nitroderivate des Hydrochinons.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Bei Fortsetzung meiner Arbeit über Nitroderivate des Hydrochinons hatte ich auch versucht, die Aether derselben zu nitriren.

Inzwischen hat jedoch Habermann ¹⁾ Nitroderivate des Dimethylhydrochinons beschrieben. Obwohl ich mir das Diäthylhydrochinon als Ausgangsmaterial gewählt hatte, würde ich nach Habermann's Publikation diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt haben, wenn nicht das sehr merkwürdige Verhalten des Trinitroderivats gegen Ammoniak meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen hätte.

Der Eintritt der Ferien veranlasst mich, die bisherigen Resultate dieser noch nicht zum Abschluss gelangten Arbeit zu publiciren.

Das Diäthylhydrochinon (durch Erhitzen von Hydrochinon mit äthylschwefelsaurem Kali, Natriumalkoholat und absolutem Alkohol auf 100° erhalten) ist schon von Rakowsky ²⁾ dargestellt worden. Wird dasselbe in essigsaurer Lösung in rauchende Salpetersäure eingetragen, so entsteht ein Gemenge der Di- und Trinitroderivate. Durch Anwendung verdünnterer Säure einerseits, oder von Salpeterschwefelsäure, gelingt es leicht das eine oder andere Produkt zu erzielen, in ähnlicher Weise wie dieses Habermann mit dem Dimethyläther ausgeführt hat.

Das Dinitrodiäthylhydrochinon bildet citronengelbe, in Wasser unlösliche, leicht in Alkohol lösliche Blättchen vom Schmpkt. 172° C.

	Theorie für	Versuch
	$C_6H_2(NO_2)_2 \cdot (OC_2H_5)_2$	
C	46.87	47.27
H	4.68	5.18.

Das Trinitrodiäthylhydrochinon krystallisirt aus Alkohol in langen, blass strohgelben Nadeln, die bei 133° C. schmelzen, und sich am Lichte orange gelb färben.

	Theorie für	Versuch
	$C_6H(NO_2)_3 \cdot (OC_2H_5)_2$	
C	39.81	39.67
H	3.65	3.94.

Erhitzt man dasselbe im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak kurze Zeit auf 110—120°, so wird es vollständig in einen hochrothen, in Alkohol fast unlöslichen Körper verwandelt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, in welchem er sich, wenn gleich schwierig löst, lässt sich derselbe im Zustande der Reinheit erhalten. Er bildet prachtvoll zinnberrothe Blättchen mit bläulichem Reflex, welche erst gegen 245° schmelzen.

¹⁾ Habermann, diese Berichte XI, 1034.

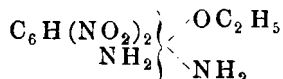
²⁾ Fehling's Handwörterbuch Bd. II, S. 560.

Nach Salkowski's schönen Untersuchungen tauschen die nitrirten Anisole ihre Methoxylgruppe unter ähnlichen Bedingungen gegen eine Amidogruppe aus. Es wäre demnach zu erwarten gewesen, dass der vorliegende Körper ein Dinitrophenylendiamin sei.

Die Analyse bestätigte jedoch diese Voraussetzung nicht. Obwohl sich aus derselben mehr als eine Formel berechnen lässt, führte sie in Verbindung mit dem nachstehenden Verhalten des Körpers zu der Zusammensetzung $C_8 H_{10} N_4 O_5$.

	Theorie	Versuch			
C	39.66	39.50	39.88	—	—
H	4.13	4.63	4.34	—	—
N	23.14	—	—	22.80	23.54.

Dem Körper, welcher weder basische noch saure Eigenschaften zeigt, kommt, wie unten näher entwickelt ist, wahrscheinlich nachstehende Constitutionsformel zu:



Es wird hier also nur eine Aethoxylgruppe, gleichzeitig aber eine Nitrogruppe durch NH_2 ersetzt. Letztere wird wahrscheinlich als salpetrige Säure abgespalten, welche zum Theil durch Einwirkung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasser zerlegt wird. Die Röhren zeigen daher beim Oeffnen einen merklichen Druck. Beim Uebersättigen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Säure macht sich stets der Geruch des Salpetrigsäureäthers bemerklich. Eine ähnliche Elimination der Nitrogruppe hat Laubenheimer¹⁾ beim Dinitrochlorbenzol beobachtet.

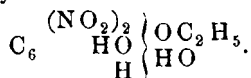
Kocht man den Körper mit wässriger Kalilauge, so löst er sich zu einer tief orangegelben Flüssigkeit, gleichzeitig aber entweichen Ströme von Ammoniak. Säuren scheiden aus dieser Lösung eine hellgelbe Substanz ab, welche aus Alkohol in goldgelben, violett schimmernden Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 143^0 unter gleichzeitiger schwacher Verpuffung, sind wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Ammoniak und Alkalien löslich. Die Lösung besitzt ein bedeutendes Färbevermögen.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8 H_8 N_2 O_7$.

	Theorie	Versuch		
C	39.34	39.20	39.09	—
H	3.27	3.75	3.78	—
N	11.48	—	—	11.79.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1826.

Es waren hier nach allen Vermuthen die zwei Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzt worden und der Körper war der Monoäthyläther eines Dinitrotrioxybenzols von der Constitution:



Der Körper ist, wie aus dieser Formel ersichtlich, eine ausgesprochene zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich, das Bariumsalz bildet sehr schwer lösliche, orangefarbene Nadeln. Die Untersuchung derselben, sowie das Studium weiterer Reactionsprodukte des Körpers ist noch zu keinem gewünschten Abschluss gelangt und ich gedenke, dasselbe nach den Ferien wieder aufzunehmen.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

374. W. v. Miller: Ueber Styrol.

(Eingegangen am 13. Juli.)

In einer Correspondenz aus St. Petersburg (diese Ber. XI, 1259) theilt Hr. Krakau Untersuchungen über Styrol und dessen Polymere mit und behält sich die Fortsetzung derselben vor.

Ich sehe mich dadurch veranlasst noch einige Resultate, welche ich seit meiner Veröffentlichung über denselben Gegenstand (Liebig's Annalen 189, 338) gewonnen habe, mitzutheilen und die weitere Untersuchung Hrn. Krakau zu überlassen.

Die früher von mir verarbeiteten Storaxsorten enthielten pro Pfund nur $\frac{1}{2}$ g Styrol; van't Hoff scheint dagegen einen styrolreicheren Storax gehabt zu haben, denn er bekam pro Pfund 2 g Styrol¹⁾. In der Fabrik von Kahlbaum, aus der ich kürzlich eine grössere Menge Styrol erhalten habe, wurden von 20—30 kg Storax 60 g Styrol gewonnen. Dieses letztere unterscheidet sich nun in auffallender Weise von allen bisher untersuchten Styrolen, indem es ein weit stärkeres Drehungsvermögen zeigt²⁾.

Berthelot fand bei dem von ihm untersuchten Styrolen das Drehungsvermögen bei -3^0 und -3.4^0 ; van't Hoff bei -5.543^0 und -8.843^0 ; Krakau von -0.6^0 bis -6.8^0 .

Das Styrol von Kahlbaum dagegen ergab als Mittel aus 10 Rotationsversuchen -38.03^0 .

¹⁾ Es scheinen indessen nicht nur Styrol, sondern auch alle übrigen Bestandtheile in verschiedenen Storaxsorten in wechselnder Menge enthalten zu sein.

²⁾ Hr. Kahlbaum theilt mir auf meine bezügliche Frage mit, dass an eine absichtliche Verfälschung des von ihm verarbeiteten Storax nicht wohl zu denken sei, zumal er alle übrigen Bestandtheile normal befunden habe. Leider konnte er mir diese Sorte Storax nicht mehr verschaffen.