

Also, in den Grenzen der Beobachtungsfehler bleibend, dehnen sich die Alaune gleichmässig aus, wenn sie vorher erhitzt worden sind. Sind sie aber nicht erwärmt worden, so ist die Ausdehnung 2 bis 8 mal kleiner.

Eine Erklärung dafür wäre folgende: Abgesehen davon, dass sie durch Erwärmen Krystallwasser verlieren, könnte man annehmen, dass die Hitze eine Dissociation hervorruft, so dass jeder Alaun sich verhalten würde, als bestände er aus einer Aneinanderlagerung von Aluminium- oder Chromsulfat, schwefelsaures Kalium, Ammonium u. s. w. und Wasser. Da nun die isomorphen Alkalisulfate gleiche molekulare Ausdehnung haben,¹⁾ so ist es auch möglich, dass das Ganze sich gleichmässig ausdehnen wird. Als Schluss dieser Hypothese wäre dann anzunehmen, dass die vorher erhitzten Alaune sich dem Zustande der Dissociation nähern, worin sie sich befinden, wenn sie in Wasser aufgelöst sind.

109. Hugo Erdmann: Phenylisocrotonsäure und Salpetersäure. I. Phenylnitroäthylen.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Erdmann.)

Vor einem Jahre berichtete ich²⁾ in Gemeinschaft mit R. Fittig über die Synthese des α -Naphthols aus Phenylisocrotonsäure, worüber ich bald nachher detaillirtere Rechenschaft ablegte.³⁾ Seitdem ist es mein Bestreben gewesen, an Substitutionsprodukten der Phenylisocrotonsäure und der ihr nahe verwandten Phenylparaconsäure dieselbe Condensation auszuführen, um auf diesem Wege die Constitution von Naphthalinderivaten aufzuklären. Es ergab sich dabei als erste Nothwendigkeit das genauere Studium der Derivate genannter Säuren, und wenn die eben angedeutete Aufgabe, die ich mir gestellt, noch nicht über diese Vorarbeiten hinausgelangt ist, so haben doch die letzteren bereits interessante Resultate ergeben; von denen ich im Folgenden Einiges mittheile.

Rothe rauchende Salpetersäure wirkt bei Zimmertemperatur unter heftiger Verpuffung auf Phenylisocrotonsäure ein; bei 0° löst sie dieselbe unter Kohlensäureentwicklung. Man vermeidet diese Zersetzung, wenn man bei Temperaturen unter 0° arbeitet.

¹⁾ Diese Berichte, XV, 1940, b.

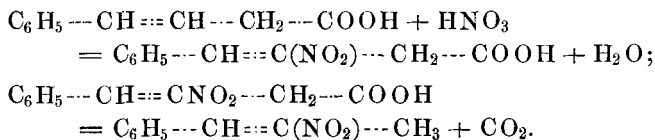
²⁾ Diese Berichte XVI, 43.

³⁾ »Condensationen und Metamorphosen der Phenylcrotonsäuren«, Dissertation, Strassburg 1883.

10 g Phenylisocrotonsäure wurden in 100 g rother rauchender Salpetersäure in der Kältemischung allmählich eingetragen; es erfolgte Lösung unter Rothfärbung. Nach halbstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit auf Eis gegossen und das resultirende hellgelbe, feste Produkt — welches bei Zimmertemperatur, noch schneller beim Erwärmen mit Wasser, unter Kohlensäureentwicklung sich in eine halbweiche Masse verwandelt — bei 0° abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet. Durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel charakterisirt sich dasselbe als ein Gemisch; man behandelt daher mit verdünnter Sodalösung, wobei beträchtliche Mengen eines vermuthlich durch Polymerisation entstandenen neutralen Körpers zurückbleiben.

Die gelöste Säure wird durch vorsichtigen Salzsäurezusatz wieder in fester Form gefällt, doch erleidet sie schnell eine Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung, so dass sie bislang nicht in fassbarem Zustande erhalten wurde. Um die Zersetzung zu vervollständigen, destillirt man die angesäuerte Flüssigkeit mit Wasserdampf, wobei nach einigen Tropfen Benzaldehyd ein schnell erstarrendes Oel von charakteristischem Geruche übergeht. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Lignoïn bildet dieser Körper prachtvolle gelbe Nadeln, die constant bei 58° schmelzen und bei der Oxydation Benzoësäure liefern.

Alle diese Eigenschaften deuteten darauf hin, dass ein phenylsubstituirtes Nitrokohlenwasserstoff der Fettreihe vorlag und war zunächst ein Phenylnitropropylen zu erwarten, etwa nach den Gleichungen:



Der Vergleich mit Proben von Phenylnitropropylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}::\text{C}(\text{NO}_2)\text{---CH}_3$ und Phenylnitroäthylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}::\text{CHNO}_2$ [aus Nitroäthan resp. Nitromethan und Benzaldehyd]¹⁾, welche mir Herr Prieb's in freundlicher Weise zur Verfügung stellte, ergab jedoch, dass der in Rede stehende Körper unzweifelhaft mit Phenylnitroäthylen identisch ist.

Bisher noch nicht veröffentlichte Privatmittheilungen von Herrn Prieb's, für die ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, erleichterten mir erheblich den Nachweis der Identität. Ich lasse demgemäss eine kurze Beschreibung von Eigenschaften und

¹⁾ Prieb's, diese Berichte XVI, 2591.

Reaktionen folgen, welche an den beiden, auf verschiedene Weise erhaltenen Körpern in völlig gleicher Weise wahrgenommen wurden.

Der Schmelzpunkt des Phenylnitroäthylens liegt bei 58° .¹⁾ Dasselbe besitzt einen zimmtartigen, charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack; auf der Haut erzeugt es Blasen und der Dampf greift die Augenschleimhaut in intensivster Weise an. [Es zeigt also alle die Eigenschaften, welche dem beim Behandeln von Styrol mit Salpetersäure in geringen Mengen entstehenden Nitrostyrol (entdeckt von Simon²⁾, untersucht von Blyth und Hofmann³⁾, später von Alexejew⁴⁾) zugeschrieben werden und ist nach den Untersuchungen von Prieb's mit demselben völlig identisch.⁵⁾] Im kompakten Zustande ist Phenylnitroäthylen in Natronlauge kaum löslich; fällt man dagegen seine alkoholische Lösung mit Wasser, so tritt wieder klare Lösung ein, wenn man vor dem Zusammenballen der Ausscheidung rasch Natronlauge zusetzt (Unterschied von Phenylnitropropylen, welches kein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom besitzt). Aus dieser alkalischen Lösung wird es durch Säuren unverändert gefällt. Es liefert bei der Oxydation Benzoësäure. Mit (1 Mol.) Brom in Schwefelkohlenstofflösung entsteht ein schön und charakteristisch krystallisirendes Dibromid vom Schmelzpunkt 86° . Mit concentrirter Schwefelsäure geben schon ganz geringe Mengen Phenylnitroäthylen eine leuchtend gelbe Färbung.

Eine Analyse bestätigte, dass in dem Zersetzungsprodukt der nitrirten Phenylisocrotonsäure ein Phenylnitroäthylen vorliegt.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_2$
C	64.30	64.43 pCt.
H	4.91	4.69 »

Der weitere Verlauf der Untersuchung, vornehmlich das Studium der neben Phenylnitroäthylen auftretenden Produkte — unter denen sich Ammoniak, nicht aber Hydroxylamin befindet — muss lehren, wie diese interessanten Reaktionen der Phenylisocrotonsäure verlaufen.

¹⁾ Nach Privatmittheilung von Herrn Prieb's ist (diese Berichte XVI, 2591) seine Angabe über den Schmelzpunkt des Phenylnitroäthylens ($56.5-57^{\circ}$) demgemäss zu corrigiren.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 53, 297.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 1209.

⁵⁾ Nachdem durch die genannten Forscher dieses Nitrostyrol wiederholt analysirt und durch die Prieb's'sche Synthese seine Constitution festgestellt worden war, dürfte Basler mit seiner jüngst veröffentlichten (diese Berichte XVI, 3006) Annahme, das Hofmann-Blyth'sche Nitrostyrol sei kein einfach nitrirtes Styrol, wohl nicht viel Anklang finden.

Nach Analogie der Nitrirung des Styrols, sowie der *p*-Nitrozimmtsäure¹⁾ glaube ich immerhin annehmen zu müssen, dass zunächst eine Phenylnitroisocrotonsäure:



entsteht und dann vielleicht das von negativen Gruppen umgebene Methylen eine weitere Veränderung durch salpetrige Säure oder Salpetersäure erleidet. — Auch von der Nitrirung des Esters der Phenylisocrotonsäure erwarte ich weitere Aufschlüsse.

Durch das Verhalten des Styrols, der *p*-Nitrozimmtsäure, sowie der Phenylisocrotonsäure gegen Salpetersäure, ist erwiesen, dass auch »ungesättigte« Kohlenstoffatome der Fettreihe in phenylirten Verbindungen durch direkte Nitrirung mit Nitroyl verbunden werden können und eröffnet sich somit der Forschung ein ganz neues Feld in einem Punkte, wo die Wissenschaft bereits zum Abschlusse gelangt zu sein schien.

Halle a./S., Universitätslaboratorium, 20. Februar 1884.

110. Hugo Erdmann: Zur Constitution der Phenylparaconsäure.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn E. Erdmann.)

Durch die Untersuchungen von Einhorn²⁾, Basler³⁾ und Anderen ist die Möglichkeit der Existenz von β -Lactonen erwiesen, welche sich wahrscheinlich nur durch die Leichtigkeit, mit der dieselben Kohlensäure abspalten, bisher der Wahrnehmung entzogen haben. Demzufolge bedürfen auch unsere Anschauungen über die Constitution der Lactonsäuren einer Revision, da bei diesen eine Anhydridbildung in β -Stellung um so weniger ausgeschlossen erscheint, als das elektro-negative Carboxyl von ähnlichem Einfluss sein könnte, wie das Nitroyl bei den Versuchen der genannten Forscher.

Die erste Frage, die hier zu beantworten wäre, ist folgende: »Welches Carboxyl tritt bei der Lactonbildung im Molekül einer zweibasischen Oxysäure, zu deren Hydroxyl ein Carboxyl in β -, das andere in γ -Beziehung steht, in Reaction?«⁴⁾

¹⁾ Friedländer und Mähly, diese Berichte XVI, 850.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2208.

³⁾ Diese Berichte XVI, 3001.

⁴⁾ Vgl. Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 63.