

267. E. A. Sommer: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingeg. am 22. Mai; mitgeth. von Hrn. E. Täuber.)

Vor einiger Zeit ist von M. Deunstedt und C. Ahrens¹⁾ gezeigt worden, dass in den aus dem Leuchtgas durch Abkühlung zu erhaltenden Condensationsproducten sich erhebliche Mengen von Styrol befinden. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dennstedt, dem ich auch das Material für die vorliegende Arbeit verdanke, habe ich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das so gewonnene Styrol studirt und bin dabei bisher zu den folgenden Resultaten gekommen, die ich schon jetzt trotz ihrer Unvollständigkeit veröffentliche, um mir die ungestörte Fortsetzung der Arbeit zu sichern.

Die Identität des bei 143.5—145⁰ siedenden Styrols wurde durch die Darstellung des Bromides, C₈H₈Br₂, nach Glaser²⁾ festgestellt. Das nach Krystallform, Farbe, Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. mit dem aus reinem Styrol gewonnenen Bromide übereinstimmende Dibromstyrol gab bei der Analyse

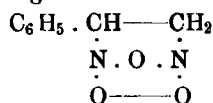
Ber. Procente: Br 60.6.

Gef. » » 60.4.

Ebenso zeigte sich das nach dem Verfahren von Blyth und Hofmann³⁾ durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Styrol dargestellte Nitrostyrol (Pbenylnitroäthylen) in Form, Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. mit der von diesen Forschern erhaltenen Verbindung durchaus übereinstimmend.

Denselben Körper hat Gabriel⁴⁾ als Endproduct bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf Zimmtsäure erhalten.

Zum Vergleich wurde dann das Pbenylnitroäthylen nach Prieb's⁵⁾ durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure, entwickelt aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure, in die ätherische Lösung des Styrols dargestellt. Die beim Einleiten der salpetrigen Säure sich ausscheidenden, von Prieb's nicht näher untersuchten, weissen Krystalle vom Schmp. 158⁰, wurden aus Essigäther umkrystallisirt und erwiesen sich durch die Analyse als α-Styrolnitrosit, C₈H₈N₂O₃, dem nach Angeli⁶⁾ die folgende Constitution zuzuschreiben wäre:



¹⁾ Jahrbuch der Hamburgischen wissenschaftlichen Anstalten, 1893, 11, 132.

²⁾ Ann. d. Chem. 154, 154.

³⁾ Ann. d. Chem. 53, 297.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 2438.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 225, 319.

⁶⁾ Gazzetta chimica 23, 2, 124—135.

Analyse: Ber. Procente: C 53.33, H 4.44, N 15.56.
 Gef. » » 52.96, » 4.90, » 15.10.

Dieser Körper wird durch längeres Kochen mit Alkohol in eine Verbindung übergeführt, die aus Wasser in langen, weissen, aber unbeständigen Nadeln vom Schmp. 96° krystallisirt und im Gegensatz zum Ausgangsproduct in Aether und Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist; nach der Analyse ist sie das isomere β -Styrolnitrosit.

Analyse: Ber. Procente: C 53.33, H 4.44, N 15.56.
 Gef. » » 53.40, » 4.82, » 15.65.

In dieselbe Verbindung kann das α -Nitrosit durch Destillation mit Wasserdampf oder einfaches Kochen mit Wasser übergeführt werden. Die Analyse des ebenfalls aus Wasser umkrystallisirten und bei 96° schmelzenden Körpers ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 53.33, H 4.44.
 Gef. » » 53.59, 53.50, » 4.9. 4.63.

Ein Parallelversuch mit reinem, aus Zimmtsäure hergestellten Styrol hatte die gleichen Ergebnisse.

Beide Körper scheint übrigens schon Tönnies¹⁾ in Händen gehabt zu haben; jedoch macht er weder über den Schmelzpunkt, noch über die Löslichkeit und Krystallform u. s. w. irgend welche Angaben.

Im weiteren Fortgange des Prieb'schen Verfahrens zur Darstellung des Phenylnitroäthylens wurde die vom Nitrosit abfiltrirte, dunkelgrüne ätherische Lösung abgedunstet und das zurückbleibende braune Oel mit Wasserdampf übergetrieben; im Destillat war das mit den Wasserdämpfen flüchtige Phenylnitroäthylen, während sich aus dem Kolbenrückstand neben einem gelbbraunen Oel, das sich am Boden absetzte, nach dem Erkalten schöne gelbe Krystalle abschieden, die, aus Benzol umkrystallisirt, bei 232° schmolzen. Eine einmalige Analyse, die aus Mangel an Substanz — der Körper bildet sich nur in geringer Menge — noch nicht wiederholt werden konnte, ergab:

Analyse: Procente C 52.33, H 3.69, N 9.27.

Auch das im Kolben zurückbleibende gelbbraune Oel, das nach längerem Stehen halbfest wird, ist noch nicht näher untersucht worden.

Um festzustellen, ob das Phenylnitroäthylen und der bei 232° schmelzende Körper bereits in dem ursprünglichen Oel vorhanden sind, oder ob sie sich erst durch die Einwirkung des Wasserdampfes bilden, wurde das Prieb'sche Verfahren dahin abgeändert, dass das nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende braune Oel nicht mit Wasserdampf behandelt wurde, sondern in der Kälte stehen blieb; nach 8—14 Tagen schieden sich zwei Arten von Krystallen aus,

¹⁾ Diese Berichte 20, 2986.

die infolge ihres verschiedenen Aussehens und Gewichtes leicht von einander getrennt werden konnten:

1. Gelbe Krystalle vom Schmp. 215°, die auf dem Oel schwammen; vielleicht identisch mit dem bei 232° schmelzenden Körper;

2. Weisse Krystalle vom Schmp. 105°, die sich am Boden abgesetzt hatten.

Beide Körper bilden sich jedoch nur in so minimaler Menge, dass sie bisher weder weiter behandelt noch analysirt werden konnten.

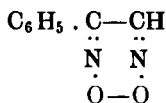
Ferner wurden nach dem von Angeli¹⁾ angegebenen Verfahren durch Einwirkung von gesättigter Kaliumnitritlösung auf eine Lösung von Styrol in Eisessig die Darstellung des Styrolperoxydes, $C_8H_6N_2O_2$, versucht. Ich bin Hrn. Dr. Angeli zu besonderem Danke verpflichtet, dass er mir die Anwendung dieser Reaction auf das Styrol und die weitere Untersuchung der dabei entstehenden Körper nach den von ihm so sorgfältig ausgearbeiteten Methoden auf meine Bitte überlassen hat.

Diese Reactionen scheinen indessen bei dem Styrol nicht so glatt zu verlaufen, es bilden sich nämlich vier Körper. Zunächst schieden sich Krystalle ab, die als α -Styrolnitrosit erkannt wurden. Auf dem Filtrat schwamm ein braunes Oel, das allmählich zu Krystallen erstarrte, die, durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt, grünliche Nadeln vom Schmp. 103.5° bildeten, von der Zusammensetzung $C_8H_6N_3O_4$, demnach wohl ein Nitroproduct des Styrolperoxyds.

Analyse: Ber. Procente: C 46.15, H 2.88, N 20.19.

Gef. » » 45.87, » 2.90, » 20.39, 20.25.

Da dem Peroxyd nach den Untersuchungen Angelis wohl die Constitution



zuzuschreiben ist, so werden die weiteren, bereits begonnenen Untersuchungen aufzuklären haben, ob die Nitrogruppe in den Kern oder in die Seitenkette gegangen ist.

Das von dem erstarrten Oel abgesaugte Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei hinterblieb nach dem Abdunsten ein Krystallbrei, aus dem durch Kochen mit Petroläther zwei weitere Körper isolirt werden konnten. In Lösung gingen gelbliche Krystalle, die, aus Petroläther und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 123° schmolzen. Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_7O_2$.

¹⁾ Gazz. Chim. 23, 165—194. Diese Berichte 24, 3994; 25, 1956; 26, 527; 26, 593.

Analyse: Ber. Procente: C 71.11, H 5.19.
 Gef. » » 71.00, 70.98, » 5.4, 5.29.

Ueber die Constitution dieser Verbindung werden die schon in Angriff genommenen Versuche Aufklärung geben.

Der nicht in Petroläther lösliche Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol, dann aus Wasser umkrystallisirt und lieferte Krystalle vom Schmp. 200^o, aber nur in so geringer Menge, dass eine Analyse bislang unmöglich war.

Endlich wurde die Darstellung des Nitrosats nach Wallach¹⁾ durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf ein Gemisch von Styrol, Amylnitrit und Eisessig in Angriff genommen. Es bildeten sich in geringer Menge weisse Krystalle vom Schmp. 130^o und ein gelbes Oel; mit der näheren Untersuchung auch dieser beiden bin ich beschäftigt.

Hamburg, den 21. Mai 1895.

268. M. Dennstedt und C. Ahrens: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]
 (Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die von uns gemachte Beobachtung, dass in den durch Abkühlung aus dem Leuchtgas zu gewinnenden Condensationsproducten in sehr erheblicher Menge Styrol und Inden enthalten sind²⁾ und die grosse Analogie, die diese beiden Verbindungen in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigen, auch ihr sehr ähnlicher Geruch führten uns zu der Vermuthung, dass man es im Inden mit einem homologen Styrol zu thun haben könne, dass ihm also die Formel C₉H₁₀ anstatt C₉H₈ zukomme. Die Analysen des Indens selbst, des Paraindens und anderer Derivate bestätigten jedoch diese Vermuthung nicht, vielmehr führen sie unzweifelhaft zu der Formel C₉H₈.

Trotzdem ist diese Vermuthung Veranlassung geworden, nach anderen gemeinsamen Reactionen des Styrols und Indens zu suchen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Styrol und die hierbei stattfindende Bildung von Phenylnitroäthylen ist seit langer Zeit bekannt, wenn auch der Mechanismus der hierbei stattfindenden Reactionen nur oberflächlich studirt ist. Hr. stud. E. Sommer hat eine nähere Erforschung dieser Reactionen im hiesigen Laboratorium

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 243.

²⁾ Jahrb. d. Hamburgischen wissenschaftl. Anstalten 1893, 132.