

Wenn sich Hr. Nierenstein von der Richtigkeit meiner Angabe überzeugt haben wird, so wird er, wie ich hoffe, in seiner angekündigten 8. Mitteilung wohl auch die Entstehung des Diphenylmethans durch Zinkstaubdestillation der Verbindungen III und IV und des freien Hexaoxybenzophenons, welche alle in der sogenannten Digallussäure von Schiff anwesend sein können, als erklärlich anerkennen.

Rom, Laboratorio della Sanità.

#### 244. C. Liebermann: Über Distyrol.

(Eingegangen am 2. Mai 1910.)

Als Distyrol habe ich seinerzeit einen krystallisierten Kohlenwasserstoff bezeichnet, den ich vor längerer Zeit<sup>1)</sup> bei der trockenen Destillation der  $\beta$ -Truxillsäure in kleiner Menge erhalten hatte. Vorher hatten schon Engler und Leist<sup>2)</sup>, sowie v. Miller<sup>3)</sup> offenbar denselben Kohlenwasserstoff in sehr kleinen Mengen aus Zimtsäure-Destillaten gewonnen und als Poly- bzw. Distyrol angesprochen; und ich hatte meinen Kohlenwasserstoff mit einem solchen identifiziert, welchen Dr. R. Knietsch beim Erhitzen von Zimtsäureäthylester im Rohr auf 300° erhalten und mir infolge meiner Veröffentlichung zum Vergleich zugesandt hatte. E. Erlenmeyer hat nun neuerdings<sup>4)</sup> denselben Kohlenwasserstoff bei 10—20-stündigem Erhitzen von Zimtsäureestern unter den Zersetzungsprodukten aufgefunden und ihn als Stilben erkannt, dessen Eigenschaften in der Tat mit meinem damaligen Distyrol wie die des Stilbendibromids mit denen des »Distyrolbromids« zusammenfallen. Ich habe infolgedessen meine damalige Arbeit revidiert und muß danach Erlenmeyers Befund als durchaus richtig anerkennen. Meine damals für das Distyrol gefundenen Zahlen (92.80% C und 7.45% H) liegen in der Mitte zwischen den für Stilben (93.33% C und 6.67% H) und Distyrol (92.30% C und 7.69% H) berechneten und also noch etwas günstiger für Stilben als für Distyrol. Auf letzteres hatte ich aber seinerzeit aus einem schön krystallisierten Brom-Additionsprodukt geschlossen, welches mir bei der Analyse 43.36% Br, die für Distyrolbromid geforderte Zahl (ber. 43.47% Br) ergeben hatte, die auch bei in der Bromierung angewandtem überschüssigem Brom sich nicht geändert hatte. Allerdings wollten damals die Kohlenwasserstoffbestimmungen für die angenommene Formel nicht recht stimmen, was ich aber der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zuschrieb, und in der Abhandlung mit den Worten mitteilte: »Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung gab die Verbindung, offenbar aber nur ihrer Schwerverbrennlichkeit wegen, stets etwas zu niedrige Zahlen«. Ich führe jetzt diese Zahlen nach meinem Analysenbuch hier an:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2255 [1889]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 6, 256 [1873].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 189, 340 [1877]. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 372, 247 [1910].

$C_{16}H_{16}Br_2$ .	Ber. C 51.90,	H 4.34.
$C_{14}H_{12}Br_2$ .	» » 49.41,	» 3.53.
	Gef. » 49.96, 49.53,	» 4.02, 3.69.

weil sie in der Tat auf Stilbenbromid ( $C_{14}H_{12}Br_2$ ) stimmen. Dagegen erfordert letztere Formel einen beträchtlich höheren Bromgehalt (47.06%). Die sämtlichen damals ausgeführten Analysen rühren übrigens von durchaus geübten und zuverlässigen Assistenten her.

Von den damaligen Präparaten fand sich in meiner Sammlung noch sehr gut erhaltenes und gut krystallisiertes »Distyrolbromid« vor, welches ganz den Charakter einheitlicher, reiner Substanz hatte. Aus Benzol umkrystallisiert und bei 113° im Vakuum getrocknet, gab es jetzt die richtigen Zahlen für Stilbenbromid:

0.1850 g Sbst.: 0.3372 g  $CO_2$ , 0.0614 g  $H_2O$ . — 0.1585 g Sbst.: 0.1731 g AgBr (nach Carius, Rohr zum Schluß 1 Stunde auf 300° erhitzt).

$C_{14}H_{12}Br_2$ .	Ber. C 49.41, H 3.53, Br 47.06.
	Gef. » 49.60, » 3.71, » 46.48.

Die Eigenschaften stimmen mit den früher von mir angegebenen, wie mit denen des Stilbenbromids überein. Der letztere Vergleich wurde direkt mit meinem obigen Präparat und einem reinen Stilbendibromid meiner Sammlung, sowie einem aus reinem Stilben frisch dargestellten Dibromid nach der Richtung der Löslichkeitsverhältnisse, des Krystallhabitus und des Schmelzpunkts der Mischprobe ausgeführt.

Daß die Bromzahl früher zu niedrig gefunden worden war, liegt wohl an der, ja bisweilen vorkommenden, Schwerverbrennlichkeit der Substanz auch im Cariuschen Rohr, da auch in obiger Analyse noch 0.6% Brom zu wenig gefunden sind. Um dies näher festzustellen, habe ich von derselben Substanz noch 2 weitere Brombestimmungen ausgeführt, bei welchen die Endtemperatur des Rohrs absichtlich etwas niedriger, auf 270°, gehalten wurde. Es wurden sitzt nur 46.09% und 46.19% Brom erhalten<sup>1)</sup>. Möglicherweise hat seinerzeit nach dieser Richtung hin ein Verstoß stattgefunden. Verhängnisvoll wurde dann die Annahme, nach der gerade umgekehrt die Brombestimmungen für exakt angesehen, die Kohlenwasserstoffbestimmungen aber wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz bemängelt wurden.

Das in den oben angeführten Reaktionen aus Truxillsäure, Zimtsäureestern oder -salzen stets nur in sehr kleiner Menge entstehende Stilben scheint mir, entgegen Erlenmeyers Ansicht, nicht eine vorherige Polymerisation der Zimtsäure- zu Truxillsäureestern zu erfordern. Eher dürfte sich gebildetes Styrol zu einem Distyrol,  $C_6H_5-CH-CH_2$ , polymerisieren, und dies bei der hohen Reaktionstemperatur in Stilben und Äthylen zerfallen.

<sup>1)</sup> Dagegen gab eine während des Druckes dieser Notiz bei nur 250° (4 Stunden) ausgeführte Brombestimmung wieder die richtige Zahl: 46.78% Br.