

ANNALEN  
DER  
CHEMIE UND PHARMACIE.

---

LIII. Bandes drittes Heft.

---

Ueber das Styrol und einige seiner Zersetzungs-  
producte;

von Dr. *John Blyth* und Dr. *Aug. Wilh. Hofmann*.

(Gelesen vor der „London Chemical society“ im März 1845.)

---

Die Thätigkeit der Chemiker, welche sich, seit die Einführung leichter und sicherer Untersuchungsmethoden den Weg geebnet hat, mit Vorliebe der Erforschung organischer Körper zuwendete, hat auch die Klasse von Verbindungen nicht außer Acht gelassen, welche man unter dem gemeinsamen Namen „Balsame“ begreift. Einige Untersuchungen über diese Stoffe waren in der That in hohem Grade wünschenswerth; denn die Kenntnisse, welche uns ältere Arbeiten gewonnen hatten, waren dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft nicht mehr entsprechend. Die früheren Untersuchungen dieser Stoffe waren rein qualitativer Art; alles was krystallisirte und sich mit Basen verband, war *Benzoësäure*, ging die krystallinische Materie keine Verbindung ein, so wurde sie als *Camphor* beschrieben, und erhielt man bei der Destillation einen flüchtigen flüssigen Körper, so begnügte man sich anzugeben, dafs der Stoff auch ein *flüchtige: Oel* enthalte.

Seit die Erfindung des Kaliapparates eine ganz neue Untersuchungsweise organischer Körper eingeführt, haben sich unsere Kenntnisse auch in dieser Richtung beträchtlich erweitert. Die

Untersuchungen Frémy's, Plantamour's, Simøn's und Deville's haben in der That eine reiche Ausbeute interessanter Resultate geliefert.

Neben den eigentlichen Balsamen, dem Perubalsam, Tolu balsam u. s. w., kömmt im Handel eine Materie ungewisser Abkunft vor, welche unter dem Namen : *Flüssiger Storax* (*Styrax liquidus*) bekannt ist und sich hinsichtlich ihres Verhaltens dieser Klasse von Verbindungen am nächsten anreihet.

Der flüssige Storax ist bereits Gegenstand mehrfacher Bearbeitungen gewesen. — Die älteste Untersuchung, welche uns bekannt ist, rührt von Bouillon-Lagrange \*) her. Sie enthält keine Resultate, welche in irgend einer Weise bemerkenswerth wären. Bouillon-Lagrange hielt die krystallisirbare Säure, welche in dem *Styrax liquidus* vorkommt, für Benzoësäure.

Später hat Bonastre \*\*) einige Beobachtungen über den flüssigen Storax mitgetheilt. Er untersuchte einen krystallinischen Absatz, welcher sich in einer längere Zeit hindurch aufbewahrten alkoholischen Lösung des Balsams gebildet hatte. Diese Krystalle, welche Bonastre Anfangs für Benzoësäure hielt, waren unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, löslich dagegen in Alkohol; die Lösung hatte keine saure Reaction. Bonastre bezeichnete dieses indifferente krystallisirbare Princip mit dem Namen *Styracin*; er begegnete derselben Substanz später neben mehreren anderen bei einer Untersuchung des sogenannten Americanischen Copalmbalsams \*\*\*) (flüssiger Amber von liquidambar *Styraciflua*), eines Balsams, welcher mit dem *Styrax liquidus* viel Analoges hat.

Die vollständigste Untersuchung über den flüssigen Storax

---

\*) *Annal. de Chim. et de Phys.* 1 sér. T. XXVI.

\*\*) *Journ. de Pharm.* T. XIII p. 149. 1827.

\*\*\*) *Journ. de pharm.* T. XVII p. 338. 1831 und *Mag. für Pharm.* von Geiger und Liebig Bd. XXXVI S. 90.

verdanken wir neuerdings Eduard Simon<sup>\*)</sup>. Dieser Chemiker wies zuerst nach, daß die in dem Balsam vorkommende Säure, welche man bisher für Benzoësäure gehalten hatte, alle Eigenschaften der Zimmtsäure besitzt. Durch eine Analyse des Silbersalzes derselben von Marchand<sup>\*)</sup> wurde ihre Identität mit der *Zimmtsäure* über jeden Zweifel gestellt. Simon gab ferner einige nähere Aufschlüsse über den von Bonastre mit dem Namen *Styracin* belegten Körper und untersuchte endlich das Oel, das man durch Destillation mit Wasser aus dem flüssigen Storax erhält und welches hinsichtlich seiner Eigenschaften sehr von dem Oele abweicht, welches Bonastre auf dieselbe Weise aus dem Copalmbalsam darstellte. Simon bezeichnet dieses flüchtige Oel aus dem flüssigen Storax mit dem Namen *Styrol*.

Die Untersuchung dieses Chemikers ist reich an interessanten Beobachtungen, sie enthält dagegen verhältnißmäßig nur wenige analytische Bestimmungen. Simon giebt, auf Analysen von Marchand gestützt, die procentische Zusammensetzung des Styrols und Styracins, hat sich aber mit der Aufstellung von rationellen Formeln für diese Verbindungen nicht beschäftigt. Die Begründung dieser Formeln war aber ganz besonders interessant, da sich nur aus ihnen die Beziehungen dieser Verbindungen zu anderen Körpergruppen ergeben konnten. Um wo möglich diese Lücke auszufüllen, beschlossen wir, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig, einige Versuche in dieser Richtung zu unternehmen. Diese Versuche wurden in dem Laboratorium zu Gießen angestellt; wir brauchen kaum zu erwähnen, daß Hr. Prof. Liebig uns jeder Zeit auf's Gütigste mit Rath und That unterstützte.

Wir beginnen mit der Beschreibung unserer Versuche über das flüchtige Storaxöl.

---

<sup>\*)</sup> Liebig's Annal. Bd. XXXI S. 265.

<sup>\*\*)</sup> Journal für prakt. Chemie Bd. XVI S. 60.

## Styrol.

1. *Darstellung.*

Das Material, welches wir zur Gewinnung des Styrols anwendeten, war der gewöhnliche unter dem Namen „flüssiger Storax“ vorkommende Handelsartikel. Derselbe hatte eine dunkelgraue Farbe und stellte bei mittlerer Temperatur des Sommers eine Masse von zäher Consistenz dar, welche sich in lange Fäden ziehen liefs. Bei niedrigen Temperaturen ( $0^{\circ}$  C) war er hart und spröde. Er besafs einen in hohem Grade aromatischen Geruch und war so reich an Oel, dafs es mit den Fingern ausgepreft werden konnte.

Das flüchtige Storaxöl kann durch Destillation des Balsams mit Wasser erhalten werden; da derselbe aber freie Zimmtsäure enthält, so ist es vortheilhaft, ein Alkali zuzusetzen. Wir wendeten hierzu, nach Simon's Vorgang, kohlenaures Natron an. Simon nahm auf 20 Pfund Storax 14 Pfund krystallisirte Soda; wir fanden, dafs die Hälfte füglich ausreicht.

Die Destillation wurde in einem grofsen kupfernen Destillirapparat bei mäfsigem Feuer vorgenommen; die mit dem flüchtigen Oele beladenen Wasserdämpfe wurden durch ein abgekühltes Schlangenrohr geleitet. Es destillirte auf diese Weise ein milchiges Wasser, auf dessen Oberfläche sich das Oel in einer durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten Schichte sammelte.

Wir haben in Ganzen etwa 70 Pfund flüssigen Storax auf die beschriebene Weise der Destillation unterworfen. Das Material, welches wir anwendeten, war nicht auf einmal bezogen worden und lieferte auch eine sehr verschiedene Ausbeute. Bei der ersten Operation erhielten wir aus 41 Pfund flüssigem Storax nahezu 12 Unzen Styrol. Eine spätere Darstellung, bei welcher 27 Pfund Balsam angewendet wurden, lieferte eine Ausbeute von kaum etwas mehr als 3 Unzen. Diese Verschiedenheit rührt, wie schon Simon bemerkt hat, von dem Alter des Balsams

her, da das Styrol mit der Zeit eine eigenthümliche Veränderung erleidet, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden.

Das flüchtige Storaxöl, wie es die Darstellung liefert, enthält eine kleine Menge Wasser, von der man es mit großer Leichtigkeit durch Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium befreien kann. Die auf diese Weise entwässerte Flüssigkeit kann als reines Styrol betrachtet werden, obgleich sie noch einen schwachen Stich in's Gelbe hat. Um sie ganz farblos zu erhalten, muß man sie einer nochmaligen Destillation unterwerfen.

Bei dieser Destillation nun beobachtet man eine ganz eigenthümliche Erscheinung, welche ebenfalls bereits von Simon angedeutet worden ist. Erhitzt man wasserfreies Styrol in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer, so entwickeln sich schon bei 100 — 120° C eine Menge Dämpfe; bei 145,75° fängt die Flüssigkeit an zu sieden und es destillirt nunmehr eine wasserklare, ölige, prachtvoll irisirende Flüssigkeit. Eine lange Zeit hindurch bleibt der Thermometer bei der oben angegebenen Temperatur stationair, plötzlich aber fängt er an zu steigen, und zwar so rasch, daß man sich beeilen muß, ihn aus der Retorte zu entfernen. Beobachtet man nunmehr die Flüssigkeit in dem Destillirgefäß, so findet man, daß sie ihre Natur vollkommen geändert hat. Das ursprünglich leicht bewegliche Liquidum ist dickflüssig geworden, die Gasblasen, welche sich am Boden des Gefäßes bilden, vermögen sich nur schwierig durch die zähe Schichte bis zur Oberfläche emporzuarbeiten, Von diesem Augenblicke destillirt fast nichts mehr über, und läßt man die Retorte jetzt erkalten, so erstarrt der Inhalt zu einem festen durchsichtigen Glase. Die Menge dieses festen Rückstandes ist veränderlich; sie beträgt mitunter ein Dritteltheil des angewendeten Oeles. Wir kommen auf diese Umwandlung weilläufig zurück.

Das Destillat, welches durch die beschriebene Operation erhalten wurde, ist vollkommen reines Styrol.

## 2. *Eigenschaften des Styrols.*

Dieser Körper stellt eine farblose, durchsichtige, äusserst leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von stark haftendem, eigenthümlich aromatischem Geruch, der zugleich an Benzol und Naphthalin erinnert, und brennendem Geschmack. Bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}$  verliert er weder etwas von seiner Leichtbeweglichkeit, noch wird er fest. Er ist in hohem Grade flüchtig und verdampft bei allen Temperaturen; der ölige Flecken, den er auf Papier hervorbringt, ist nach wenigen Augenblicken verschwunden. Der Siedpunkt liegt, wie bereits bemerkt, bei  $145,75^{\circ}$  C. Dieselbe Temperatur fanden wir in sehr verschiedenen Versuchen wieder. Ein in Styrol getränkter Docht brennt mit glänzender, stark rufsender Flamme. Sein Dampf kann unzersetzt durch eine rothglühende Glasröhre getrieben werden.

Das Styrol ist leichter als Wasser; sein specifisches Gewicht wurde bei mittlerer Temperatur zu 0,924 gefunden. Es zerstreut und bricht das Licht in hohem Grade. Sein Brechungscoëfficient (durch Messung der kleinsten Ablenkung bestimmt) ist für die rothen Lichtstrahlen 1,532.

Es löst sich in jedem Verhältnifs mit Aether und absolutem Alkohol mischen; wasserhaltiger löst um so weniger davon, je wasserhaltiger er ist. Es löst sich ferner in Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Wasser löst nur eine sehr geringe Menge Styrol auf — doch genug, um seinen Geschmack und Geruch anzunehmen — eben so gering ist die Quantität Wasser, welche in das Oel eindringt.

Das Styrol besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben.

Es löst, gleich den ätherischen Oelen, beim Erwärmen eine große Menge von Schwefel auf, welcher beim Erkalten

in großen Prismen daraus krystallisirt. Auch Phosphor wird von heißem Styrol aufgelöst, und scheidet sich daraus beim Erkalten krystallinisch aus. Caoutschuk schwillt darin beim Erhitzen auf; allein es löst sich nur sehr wenig.

### 3. Zusammensetzung des Styrols.

Wie bereits oben erwähnt worden ist, hat Marchand gelegentlich der Simon'schen Untersuchung das Styrol analysirt. Aus seinen Versuchen erhellt, daß dieser Körper nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, und daß darin auf je 2 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Wasserstoff enthalten ist. \*)

Wir haben das Styrol ebenfalls analysirt; unsere Resultate bestätigen die Versuche von Marchand.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd lieferte zu verschiedenen Zeiten dargestelltes Styrol folgende Zahlen :

- I. 0,2722 Grm. Styrol gaben  
 0,9168 Grm. Kohlensäure und  
 0,1935 Grm. Wasser.
- II. 0,3080 Grm. Styrol gaben  
 1,0490 Grm. Kohlensäure und  
 0,2207 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	I.	—	II.
Kohle	91,86	—	92,88
Wasserstoff	7,89	—	7,96

\*) Das flüchtige Oel, welches Bonastre (Journ. de pharm. T. XVIII. p. 344) aus dem Copalmbalsam erhielt, ist jedenfalls ein ganz anderer Kohlenwasserstoff, als das Styrol. Henry d. J. und Plisson (Ebendasselbst S. 451) fanden es zusammengesetzt aus :

Kohle	89,25
Wasserstoff	10,46
Sauerstoff (?)	00,29

---

100,00

Dieses Oel unterscheidet sich vom Styrol auch dadurch, daß es bei 0° fest wird.

Die Theorie verlangt :

				Mittel der Versuche.
2 Aeq. Kohle *)	150,0	—	92,30	— 92,37
1 „ Wasserstoff	12,5	—	7,70	— 7,92
	162,5	—	100,00	— 100,29

Die vorstehenden Versuche lassen über das relative Verhältniß der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Aequivalente keinen Zweifel; sie geben aber keinen Aufschluß über die absolute Anzahl von Aequivalenten der Bestandtheile, welche in einem Styrol-Aequivalent enthalten sind, mit einem Wort über die Formel der Verbindung. Die Kenntniß derselben war aber um so wünschenswerther, da wir bereits zwei andere Körper, das Benzol und Cinnamol, besitzen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung haben.

Die Feststellung einer chemischen Formel für das Styrol war mit Schwierigkeiten verbunden. Dieser Körper geht ebenso wenig, wie das Benzol oder Cinnamol, eine directe Verbindung ein, wenn man hierher nicht die Producte rechnen will, welche durch die Einwirkung von Chlor und Brom entstehen; allein die Formel dieser beiden letzten Körper war gewissermaßen durch ihre Abkunft aus der Benzoëssäure und Zimmtsäure gegeben, und konnte mit Leichtigkeit durch Bestimmung ihrer Dampfdichte controlirt werden. Die Herkunft des Styrols dagegen ist durchaus dunkel, und an die Bestimmung seines specifischen Gewichtes im dampfförmigen Zustande konnte nicht mehr gedacht werden, nachdem wir die eigenthümliche Veränderung beobachtet hatten, welche es durch die Einwirkung der Wärme erleidet.

Es blieb uns daher nur der eine Weg offen, die Zersetzungsproducte dieses Körpers zu studiren, um aus ihrer Kenntniß einen Rückschluß auf die Formel desselben machen zu können. Da bereits einige Angaben in dieser Beziehung von Simon vorliegen, so schien es zweckmäßiger, diesen Weg zu verfolgen.

---

\*) C = 75; H = 12,5.

Wir werden im Verlaufe dieser Abhandlung sehen, dafs er uns zu dem Ausdrucke



für das Styrol geführt hat.

#### 4. Zersetzungsproducte des Styrols.

##### Einwirkung der Salpetersäure.

Hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften reiht sich das Styrol an das *Benzol*, und das bei der trocknen Destillation des Tolubalsams neuerlich von Deville\*) entdeckte *Benzoën* (Toluine, Berzelius). Die interessanten Resultate, welche Mitscherlich und später Deville durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Körper erhielten, und namentlich die merkwürdige Umbildung des *Nitrobenzids* in *Anilin*, welche in der letzten Zeit von Zinin\*\*) beobachtet worden ist, deuteten uns eine Richtung an, welche Aufschluß über die Formel des Styrols zu geben versprach. Gelang es uns, eine dem Nitrobenzid ähnliche Verbindung zu erhalten, oder gar eine Basis darzustellen, deren Atomgewicht sich leicht bestimmen liefse, so konnten aus solchen Daten sichere Rückschlüsse auf das Styrol gemacht werden.

Schon Simon hat gelegentlich der mehrfach citirten Arbeit einige Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf Styrol mitgetheilt. Er erhielt einen eigenthümlichen neutralen Körper, welchen er *Nitrostyrol* nannte, dessen Zusammensetzung aber nicht von ihm ermittelt wurde. Neben diesem Körper beobachtete er die Bildung von *Benzoësäure* und *Blausäure*.

##### Nitrostyrol.

Die Darstellung dieses Productes ist mit Schwierigkeiten verbunden; es ist uns, trotz einer großen Anzahl von Versuchen,

---

\*) Annal. de Chim. et Phys. 3ser. T. III. p. 151; u. Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV. S. 304.

\*\*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV. S. 286.

bis jetzt nicht gelungen, eine Methode aufzufinden, um es nach Willkühr in einigermassen beträchtlichen Quantitäten aus dem Styrol zu erzeugen.

Nach Simon soll man das Storaxoel mit Salpetersäure (von welcher Concentration ist nicht angegeben) destilliren, bis es braun geworden, und sich vollständig verharzt hat. Nach der Entfernung der Salpetersäure durch Auswaschen soll das Harz mit frischem Wasser destillirt werden, wobei sich mit dem Wasserdampfe das Nitrostyrol verflüchtigt.

Wir haben auf dem angedeuteten Wege — wir wendeten gewöhnliche Salpetersäure zu dieser Destillation an — in der That den charakteristischen Stoff, welchen Simon unter dem Namen Nitrostyrol beschrieben hat, erhalten. Allein seine Menge stand zu der des angewendeten Styrols in gar keinem Verhältniss. — Das Oel wird von gewöhnlicher Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen. Erhitzt man es damit zum Sieden, so färbt es sich gelb, aber es destillirt eine große Menge unzersetzten, nur gelb gewordenen Styrols mit den Dämpfen über; erst nachdem man das Destillat 5—6 Mal in die Retorte zurück gegossen hat, fängt es an sich zu verändern, es wird schwerer, zäher und sinkt endlich in der Retorte unter. In dieser Periode riechen die mit dem Wasser übergehenden Oeltropfen nicht mehr nach Styrol, sondern besitzen einen eigenthümlichen sehr scharfen, die Augen heftig reizenden Zimmtgeruch.

Ist das Styrol ganz braun geworden und zu Boden gesunken, so erstarrt es bei dem Erkalten der Retorte zu einer harzartigen Masse. Die wässrige Flüssigkeit dagegen, welche über dem Harze steht, setzt eine große Menge blättriger Krystalle ab. Entfernt man diese Krystalle aus der Retorte, gießt ein paar Mal Wasser auf den harzartigen Rückstand, um ihn von der Salpetersäure zu befreien, und erhitzt ihn von Neuem mit Wasser zum Sieden, so löst sich der größte Theil des Harzes auf, und mit den Wasserdämpfen destillirt eine flüchtige

Materie über, welche in hohem Grade den oben erwähnten Zimmtgeruch besitzt, und nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrt. Läßt man, wenn nichts mehr von dieser Substanz mit den Wasserdämpfen übergeht, den Inhalt der Retorte erkalten, so geseht die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Hat man die Destillation sehr lange fortgesetzt, so geht ein Theil dieser zweiten krystallinischen Substanz, welche indessen viel weniger flüchtig ist, als das Nitrostyrol, ebenfalls mit in die Vorlage über.

Die Quantität des krystallinisch erstarrten Oeles war, wie bereits bemerkt, außerordentlich klein; nur durch eine große Anzahl von Operationen, und durch Aufopferung mehrerer Unzen Styrol gelang es uns, eine zur Analyse hinreichende Menge darzustellen. Es wurde von dem Destillate abfiltrirt, mit Wasser, welches sehr wenig davon auflöst, gewaschen, nochmals in einem Strome Wasserdampf destillirt, und alsdann in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schossen große prachtvolle Prismen \*) an, welche den charakteristischen heftigen Zimmtgeruch, und einen süßen, aber äußerst brennenden Geschmack besaßen.

Zur Analyse wurden sie durch mehrtägiges Stehen unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten :

I.	0,2662	Grm.	Krystalle gaben
	0,6250	„	Kohlensäure und
	0,1190	„	Wasser.
II.	0,1630	„	Krystalle gaben
	0,3855	„	Kohlensäure und
	0,0790	„	Wasser.
III.	0,2787	„	Krystalle gaben
	0,1255	„	Wasser.

---

\*) Der Abhandlung Simon's ist eine genaue Bestimmung dieser Krystalle von G. Rose beigegeben.

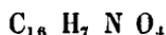
IV. Der Stickstoff wurde nach dem Verfahren von Dumas seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung der Substanz in einer Atmosphäre von Kohlensäure bestimmt.

0,5088 Grm. Krystalle gaben 48 pC. feuchten Stickstoff von 19° C und 327<sup>mm</sup> Barom.

Diesen Versuchszahlen entsprechen folgende Procente :

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	64,04	64,50	—	—
Wasserstoff	4,96	5,38	5,00	—
Stickstoff	—	—	—	10,30

Wenn man erwägt, daß die Dumas'sche Methode der Stickstoffbestimmung stets einen Ueberschuß liefert, so läßt sich aus den angeführten Analysen die Formel :



berechnen, wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Zahlen ergibt :

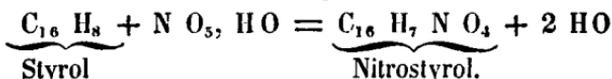
	Theorie		Mittel der Versuche
16 Aeq. Kohle	1200,00	64,36	64,27
7 „ Wasserstoff	87,50	4,69	5,11
1 „ Stickstoff	177,04	9,50	10,30
4 „ Sauerstoff	400,00	21,45	21,32
	<hr/> 1884,54	100,00	100,00.

Nach dieser Formel, welche im Folgenden eine weitere Bestätigung in der Analyse des Brom- und Chlorstyrols findet, ist der untersuchte Körper ein Analogon des Nitrobenzids, dem er in vieler Beziehung gleicht, und verdient mit vollem Rechte den von Simon vorgeschlagenen Namen *Nitrostyrol*.

Machen wir von dieser Formel einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des Styrols, so muß dieselbe durch die Formel:



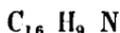
ausgedrückt werden und die Bildung des Nitrostyrols veranschaulicht sich alsdann durch folgende Gleichung :



Was die Eigenschaften des Nitrostyrols anlangt, so haben wir den Angaben Simon's nur wenig hinzuzufügen. Dieser Körper charakterisirt sich besonders durch seinen zu Thränen reizenden Geruch und durch die Heftigkeit, mit welcher er die Haut afficirt. Durch längere Berührung mit demselben erfolgt ein schmerzhaftes Brennen und die Haut bedeckt sich mit Blasen.

Vermischt man das Nitrostyrol mit einer alkoholischen Kalilösung, so destilliren, nachdem der Weingeist übergegangen ist, rothgelbe Oeltropfen, welche kein Nitrostyrol mehr sind. Wir haben aus Mangel an Material dieses Oel nicht untersuchen können, wahrscheinlich ist es eine dem *Azobenzid* von Mitscherlich analoge Verbindung. Ein genaues Studium dieser Reaction wird sicherlich zu interessanten Resultaten führen, allein es dürfte nicht leicht seyn, die nothwendige Menge Substanz dazu zu erlangen.

Wir haben ferner versucht, das Nitrostyrol durch Behandlung mit Schwefelammonium in eine Basis zu verwandeln. Dieser Körper würde die Zusammensetzung :



gehabt und bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wahrscheinlich Verbindungen aus der Indigoreihe, vielleicht *Isatin* geliefert haben. Seine Darstellung ist uns indessen bis jetzt noch nicht gelungen.

Wir haben erwähnt, dafs bei der Behandlung des Styrols mit Salpetersäure gegen das Ende der Destillation mit den Wasserdämpfen ein Oel überging, welches in hohem Grade den Geruch des Nitrostyrols besitzt. Dieses Oel ist nichts anderes als eine Lösung von Nitrostyrol in mehreren anderen flüssigen Kör-

pern, wahrscheinlich unzersetztem Styrol und etwas Bittermandelöl. Setzt man dieses Gemenge einer sehr niedrigen Temperatur aus (— 20°), so erstarrt es beinahe vollkommen zu einer Krystallmasse. Die Krystalle können durch Pressen zwischen Fließpapier von der anhängenden Flüssigkeit getrennt werden; sie sind reines Nitrostyrol.

#### B e n z o ̄ s ä u r e .

Die Krystalle, welche sich beim Erkalten aus der wässrigen Lösung des bei der Darstellung des Nitrostyrols gebildeten harzigen Rückstandes ausscheiden, bestehen, je nach der Dauer der Destillation oder der Concentration der angewendeten Salpetersäure, entweder aus *Benzōsäure* oder aus *Nitrobenzinsäure*. In der Regel erhielten wir ein Gemenge von beiden.

Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, behandelten wir, bei den mannichfaltigen Destillationen, die wir zur Darstellung des Nitrostyrols vornahmen, das Storaxöl einigemal mit ganz verdünnter Salpetersäure.

Indem wir die Destillation ziemlich weit fortsetzten, ging mit den Wasserdämpfen eine Materie über, welche sich in dem Hals der Retorte und in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse verdichtete. Wir lösten sie in schwacher Kalilauge und erhielten die Lösung im Sieden, bis aller Geruch nach Nitrostyrol vollkommen verschwunden war. Säuren brachten in dieser alkalischen Flüssigkeit einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, welcher abfiltrirt, gewaschen und in siedendem Wasser aufgelöst wurde. Aus dieser Lösung schiefen beim Erkalten grofse, blättrige Krystalle an, die mit denen identisch sind, welche der harzige Rückstand in der Retorte bei der Auflösung in Wasser lieferte und in jeder Beziehung das Aussehen der *Benzōsäure* besafsen. Um jede Täuschung zu vermeiden, haben wir das *Benzol* mit allen seinen Eigenschaften aus dieser Säure dargestellt und sie selbst der Analyse unterworfen.

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,3260 Grm. Säure gaben  
 0,8230 „ Kohlensäure und  
 0,1545 „ Wasser.

Die aus diesen Zahlen berechneten Procente entsprechen genau der Formel :



wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

	Theorie		Versuch
14 Aeq. Kohle	1050	— 68,85	— 68,85
6 „ Wasserstoff	75	— 4,92	— 5,25
4 „ Sauerstoff	400	— 26,23	— 25,90
1 „ Benzoësäure	1525	— 100,00	— 100,00.

Der Uebergang des Styrols in Benzoësäure veranschaulicht sich durch folgende Gleichung :



Diese Gleichung stellt das Enderesultat der Zersetzung dar; es ist aber in hohem Grade wahrscheinlich, dafs der Benzoësäure die Bildung eines Zwischenproductes vorausgeht. Wir haben schon im Vorhergehenden ein schweres öartiges Liquidum erwähnt, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Styrol in der Vorlage verdichtet. Dieses enthält, wie bemerkt, eine grofse Quantität Nitrostyrol, aber gleichzeitig einen andern flüssigen Körper, welchen wir geneigt sind, für Bittermandelö zu halten. In gewissen Perioden der Destillation wenigstens hatte das Destillat den auffallendsten Bittermandelölgeruch angenommen.

Da die geringe Quantität, welche wir von diesem Gemenge besafsen, die Möglichkeit einer Scheidung auf dem Wege der

Destillation ausschloß, so dachten wir, daß es vielleicht gelingen würde, durch die Bildung von *Benzoin* die Gegenwart des Bittermandelöls mit Sicherheit darzuthun. Zu dem Ende wurde das Gemenge nach Zinin's <sup>1)</sup> Methode mit einer alkoholischen Kalilösung und etwas Cyankalium versetzt. Wir haben indessen keine Krystalle von *Benzoin* beobachten können, weshalb die Entscheidung der Frage weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

Die vorübergehende Bildung des Bittermandelöls unter den angedeuteten Verhältnissen, hätte übrigens nichts Auffallendes. Die Untersuchungen von Dumas und Peligot <sup>2)</sup>, welche *Plantamour* <sup>3)</sup> und Simon <sup>4)</sup> bestätigte, haben gezeigt, daß die Zimmtsäure bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln vor der Benzoësäure ebenfalls Benzoylwasserstoff liefert. Ganz neuen Beobachtungen von Cahours <sup>5)</sup> zu Folge verwandelt sich das Anisöl, ehe es in Anisinsäure übergeht, immer erst in Anisylwasserstoff, welcher zu letzterer Säure in derselben Beziehung steht, wie der Benzoylwasserstoff zur Benzoësäure.

#### Nitrobenzinsäure.

Hat man bei der Destillation des Styrols mit Salpetersäure eine concentrirte Säure — Salpetersäure des Handels — angewendet, so erhält man beim Auflösen des Rückstandes Krystalle einer Säure, welche alle Eigenschaften der von Mulder <sup>6)</sup> entdeckten *Nitrobenzinsäure* besitzen.

Wir haben verschiedene Analysen dieser Säure und ihres Silbersalzes gemacht, welche wir indessen übergehen zu können glauben, da sich das Auftreten der Nitrobenzinsäure leicht erklärt,

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXIV S. 186.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst Bd. XIV S. 59.

<sup>3)</sup> Ebendas. Bd. XXX S. 349.

<sup>4)</sup> Ebendas. Bd. XXXI S. 271.

<sup>5)</sup> Compt. rend. T. XIX p. 795.

<sup>6)</sup> Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXIV. S. 297.

nachdem die Bildung der Benzoësäure aus dem Styrol dargethan war.

Simon giebt an, dafs unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf Styrol auch Cyanwasserstoffsäure aufrete; wir haben die Bildung dieser Säure nicht beobachtet.

Es wurde bereits angedeutet, dafs die Ausbeute von Nitrostyrol nach dem beschriebenen Verfahren ausserordentlich gering ist. Wir haben es in mehrfacher Weise abgeändert, um diesen interessanten Körper wo möglich in etwas gröfserer Menge zu erhalten.

Die Analogie, welche Nitrostyrol und Nitrobenzid, sowohl hinsichtlich der Bildung, als Eigenschaften darbieten, schien den Weg zu einer vortheilhafteren Methode anzudeuten. Wir gossen zu dem Ende Styrol tropfenweise in starke rauchende Salpetersäure; es löste sich unter heftiger Wärmeentwicklung zu einer tiefrothen Flüssigkeit auf. Hierbei konnte aber selbst bei künstlicher Abkühlung die Bildung von rothen Dämpfen nicht vermieden werden. Wasser fällt aus der Salpetersäurelösung eine gelbe harzige Materie von weicher Consistenz, welcher in hohem Grade den charakteristischen Geruch des Nitrostyrols besafs. Nachdem durch Waschen mit Wasser der gröfste Theil der Salpetersäure entfernt war, unterwarfen wir die gelbe Masse mit Wasser der Destillation. Es verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen eine Quantität Nitrostyrol, gröfser als die nach der vorhergehenden Methode erhaltene, immer aber aufser allem Verhältnifs mit der angewendeten Menge Styrol.

Nicht glücklicher waren wir, als das Styrol mit rauchender Salpetersäure behandelt wurde, welche wir vorher mit Stickoxyd gesättigt hatten.

Leitet man einen Strom salpetriger Säure durch erhitztes Styrol, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction, es entwickeln sich Dämpfe, welche den reizenden Geruch des Nitrostyrols besitzen; gleichzeitig bildet sich eine eigenthümliche, geruchlose, krystalli-

nische Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Diese Verbindung haben wir bis jetzt nicht näher studirt.

Nitrostyrol bildet sich bei dieser Reaction, die jeden Falls sehr complicirt ist, ebenfalls nur in sehr geringer Menge.

#### Einwirkung der Chromsäure auf Styrol.

Unterwirft man eine Mischung von Styrol saurem chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser der Destillation, so geht die gröfsere Menge des Styrols unzersetzt mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über. Erst wenn der Retorteninhalt anfängt consistent zu werden, erfolgt eine Reaction, und bei fortgesetzter Destillation schwimmen auf dem übergelenden Wasser grofse Krystalle von Benzoësäure in die Vorlage.

#### Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Styrol.

Beim Vermischen von Styrol mit Nordhauser Schwefelsäure erfolgt eine von heftiger Wärmeentwicklung begleitete Reaction; das Oel wird zähe und nimmt eine dunkle Farbe an. Zusatz von Wasser bewirkt die Abscheidung eines bräunlichen harzigen Körpers. Die von dieser Substanz abfiltrirte Flüssigkeit lieferte nach der Behandlung mit überschüssigem kohlen-saurem Baryt ein lösliches Barytsalz, welches wir indessen nicht in krystallinischer Form erhielten. — Die physikalischen Eigenschaften dieser Producte, — wahrscheinlich Analoga des Mitscherlich'schen Sulfo-benzids und der Sulfo-benzid-unterschwefelsäure — sind nichts weniger als zu einer genaueren Untersuchung einladend.

#### Einwirkung des Broms auf Styrol.

##### Bromstyrol.

Giefst man überschüssiges Brom auf das flüchtige Storaxöl so erhitzt sich die Masse bis zum Sieden, und es entwickelt sich jedesmal Bromwasserstoffsäure. Das Styrol verwandelt sich

hierbei in eine feste krystallinische Materie von eigenthümlichem Geruche.

Die Bildung von Bromwasserstoffsäure bei dieser Reaction kann vollständig vermieden werden, wenn man das Oel mit kaltem Wasser umgiebt und das Brom tropfenweise zugießt; indem man abwartet, bis die jedesmalige Wärmentwicklung sich wieder verloren hat, erhält man dasselbe Product, allein es entwickelt sich hierbei keine Spur von Bromwasserstoff.

Die gebildete krystallinische Materie ist unlöslich in Wasser, ertheilt ihm aber ihren höchst eigenthümlichen penetranten Geruch und Geschmack, welche gleichzeitig an Citronenöl und Wachholderbeerenöl erinnern. Sie ist dagegen in hohem Grade löslich in Alkohol und fast unbegrenzt in Aether. Wir haben uns vergeblich bemüht, durch langsames Verdampfen alkoholischer oder aetherischer Lösungen ausgebildete Krystalle zu erhalten. Die siedend gesättigte Lösung in Alkohol läßt die Verbindung beim Erkalten in Gestalt eines Oeles fallen, welches den Boden des Gefäßes bedeckt und nicht selten weit unter der Erstarrungstemperatur noch flüssig bleibt, dann aber durch Schütteln plötzlich fest wird. — Die Verbindung schmilzt unter siedendem Wasser. — Sie wird durch eine alkoholische Kalilösung zersetzt, wodurch Bromkalium und gleichzeitig ein anderes bromhaltiges Product gebildet wird.

Die Präparate, welche wir der Analyse unterwarfen, waren von verschiedener Darstellung; diejenigen, welche zu Analyse I. und II. verwendet wurden, waren geradezu durch Behandlung von Styrol mit überschüssigem Brom dargestellt worden. Das erhaltene, etwas gelb gefärbte Product wurde mit Weingeist gewaschen, bis es weiß erschien, alsdann in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und mit derselben Flüssigkeit so lange gewaschen, bis jede Spur von Bromwasserstoffsäure, welche sich bei der Darstellung in reichlicher Menge entwickelt hatte, entfernt war. Für Analyse III. und IV. war die Substanz mit großer

Vorsicht dargestellt worden; es hatten sich kaum Spuren von Bromwasserstoff erzeugt, welche in ähnlicher Weise entfernt wurden.

Die Verbrennungen, welche sämmtlich mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt wurden, lieferten folgende Zahlen :

- I. 0,3950 Grm. Substanz gaben  
 0,5150 „ Kohlensäure und  
 0,1155 „ Wasser.
- II. 0,3095 „ Substanz gaben  
 0,4085 „ Kohlensäure und  
 0,0920 „ Wasser.
- III. 0,3650 „ Substanz gaben  
 0,4850 „ Kohlensäure und  
 0,1047 „ Wasser.
- IV. Zur Bestimmung des Broms wurde die Substanz mit Aetzkalk sorgfältig gemischt und in einer Verbrennungsröhre geglüht. Die geglühte Masse wurde alsdann in Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Auf diese Weise behandelt, gaben

0,2668 Grm. Substanz

0,3805 „ Bromsilber.

Diesen Analysen entsprechen folgende Procente :

	I.)*	II.	III.	IV.
Kohle . . . . .	35,85	— 35,99	— 36,23	—
Wasserstoff . . . .	3,23	— 3,27	— 3,18	—
Brom . . . . .	—	—	—	— 59,83

welche in Aequivalente übersetzt, zu der Formel




---

\*) Der Verlust an Kohlenstoff, welchen Analyse I. und II. zeigen, rührt offenbar daher, daß die verbrannte Substanz durch ein bromreiche-

führen, wie sich aus der Betrachtung der folgenden theoretischen Werthe ergibt :

16 Aeq. Kohle . . . .	1200,00	—	36,85
8 „ Wasserstoff . . . .	100,00	—	3,07
2 „ Brom . . . . .	1956,61	—	60,06
<hr/>			
1 Aeq. Bromstyrol . . . .	3256,61	—	100,00

Einwirkung des Chlors auf Styrol.

Chlorstyrol.

Durch die Behandlung mit Chlor bildet sich aus dem Styrol eine Verbindung, welche dem Bromstyrol analog ist. Die Chlorverbindung ist flüssig, sie besitzt denselben charakteristischen Geruch und Geschmack, wie die Bromverbindung.

Es ist in hohem Grade schwierig, das chlorhaltige Product im reinen Zustande darzustellen. Leitet man Chlorgas in Styrol, so wird es mit Begierde absorbirt, und es entwickelt sich, wenn der Chlorstrom nicht zu rasch geht, die Temperatur niedrig gehalten, und der directe Zutritt der Sonnenstrahlen vermieden wird, keine Chlorwasserstoffsäure. Durch längere derartige Behandlung verwandelt sich das Styrol in ein dickflüssiges Liquidum, welches Chlorstyrol ist. Sobald man an der Bildung von Chlorwasserstoffsäure erkennt, dafs kein freies Styrol mehr vorhanden ist, mufs der Chlorstrom unterbrochen werden. Die Entwicklung von Salzsäure zeigt an, dafs die Zersetzung weiter geht, indem sich Substitutionsproducte bilden, in welchen weniger Wasserstoffaequivalente sind, als im Styrol, während das Chlorstyrol eine einfache Verbindung von Chlor und Styrol ist, oder doch so betrachtet werden kann.

Wir haben zum öfteren das erste Product der Einwirkung

---

res Product verunreinigt war. Die bei der Darstellung beobachtete Entwicklung von Bromwasserstoffsäure kann nur Folge der Bildung einer solchen Verbindung seyn.

des Chlors auf Styrol dargestellt und analysirt. Die Analysen zeigten jedoch, dafs es uns nur bei einer Darstellung gelungen war, den richtigen Zeitpunkt zu treffen, in welchem die Action des Chlors unterbrochen werden mußte. In allen übrigen Verbrennungen — welche wir deshalb übergangen — erhielten wir immer einen wechselnden, aber stets zu geringen Kohlenstoffgehalt.

Es gaben nämlich bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd

0,3553 Grm. Chlorstyrol  
0,7200 „ Kohlensäure und  
0,1505 „ Wasser.

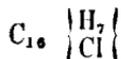
Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente, welche ich mit den theoretischen Zahlen der Formel :



zusammenstelle.

	Theorie.			Versuch.
16 Aeq. Kohle	1260,0	— 54,91	—	55,26
8 „ Wasserstoff	100,0	— 4,57	—	4,70
2 „ Chlor	885,3	— 40,52	—	—
<hr/>				
1 Aeq. Chlorstyrol	2185,3	— 100,00		

Wird das Chlorstyrol erhitzt, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und Bildung eines neuen öligen Productes. Dieser Körper, welcher wahrscheinlich



ist, wird in größerer Menge erhalten, wenn man das Chlorstyrol mehrmals über Aetzkalk destillirt. Wir haben ihn nicht näher untersucht.

Die aus dem Nitrostyrol für das Styrol abgeleitete Formel :



findet also in der Analyse des Brom- und Chlorstyrols ihre befriedigende Bestätigung.

Läßt man das Chlor fortdauernd und im directen Lichte auf das Styrol einwirken, so entwickelt sich eine außerordentliche Menge Chlorwasserstoffsäure, und das Oel ist nach mehreren Tagen in eine zähe Flüssigkeit verwandelt, welche indessen noch nicht das letzte Product der Einwirkung des Chlors auf Styrol ist, da sich bei fortgesetzter Behandlung noch immer Salzsäure entwickelt.

Ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet man, wenn das Styrol der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure unterworfen wird.

Einwirkung der Wärme auf Styrol.

Metastyrol.

Schon im Vorhergehenden ist der merkwürdigen Veränderung gedacht worden, welche das Storaxoel durch den Einfluß der Wärme erleidet. Wir erwähnten, daß bei der Rectification des Oeles zuerst eine farblose Flüssigkeit übergeht, welche unverändertes Styrol ist, daß aber bei einem gewissen Punkte der Inhalt der Retorte dickflüssig wird und beim Erkalten zu einer festen durchsichtigen, glasartigen Masse erstarrt.

Als wir zum ersten Male diese Erscheinung beobachteten, glaubten wir das zur Destillation verwendete rohe Oel, welches längere Zeit in einer zur Hälfte damit angefüllten Flasche gestanden hatte, habe sich an der Luft theilweise in ein Harz verwandelt, welches in dem übrigen Oele gelöst, durch die Verflüchtigung desselben sich ausgeschieden habe. Aehnlichen Vorstellungen scheint sich auch Simon hingegeben zu haben, denn er bezeichnet die bei der Destillation des Styrols in der Retorte zurückbleibende Materie mit dem Namen *Styroloxyd*.

Wir überzeugten uns bald, daß diese Vorstellung durchaus irrig ist, denn als wir das frisch rectificirte Oel einer zweiten Destillation unterwarfen, sahen wir, daß in der Retorte wieder eine Quantität festen Rückstandes zurückblieb, der, obwohl nicht so beträchtlich, wie bei der ersten Destillation, immerhin nicht unansehnlich war. Dieselbe Menge blieb nunmehr bei der drit-

ten und vierten Destillation zurück. Die Schnelligkeit, mit welcher sich das Styrol in die feste Materie verwandelt, deutet zur Genüge an, dafs hier von einer Sauerstoffaufnahme nicht die Rede seyn kann. Wir haben uns übrigens von dieser Wahrheit ausserdem noch durch directe Versuche überzeugt. Das Styrol hat in der That so wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff, dafs man es Wochen lang mit Luft in Berührung lassen kann, ohne dafs es auch nur seine Farbe bemerklich veränderte. Eine kleine Menge war in einer mit Sauerstoffgas erfüllten Glocke Monate lang über Quecksilber abgesperrt, ohne dafs sich das Volum des Gases entfernt verändert hätte.

Wir erkannten bald, dafs die Umwandlung des Styrols ohne Aufnahme oder Abgabe irgend eines Elementes erfolgt, und lediglich durch eine von der Wärme bewirkte Veränderung der molekularen Construction dieses Körpers bedingt ist. Analyse sowohl als Synthese haben in gleicher Weise dargethan, dafs Styrol und die feste glasartige Materie, für welche wir den Namen *Metastyrol* vorschlagen, dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen.

Das Metastyrol ist, wenn es aus farblosem Styrol dargestellt worden ist, eben so farblos wie dieses und besitzt dieselbe hohe lichtbrechende Kraft \*). Dagegen hat es den charakteristischen Geruch und Geschmack, welcher das Styrol auszeichnet, gänzlich verloren, das Metastyrol ist geruch- und geschmacklos. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Körper hart und läfst sich mit dem Messer schneiden; beim Erwärmen erweicht er und läfst sich in lange feine Fäden ausziehen, welche die grösste Aehnlichkeit mit gesponnenem Glase haben. Er ist un-

---

\*) Es dürfte wohl kein fester organischer Körper existiren, welcher die Lichtstrahlen in gleicher Stärke bräche, wie das Metastyrol. Es ist nicht undenkbar, dafs es sehr gut zu manchen optischen Zwecken verwendet werden kann.

löslich in Wasser und Alkohol, sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme. In siedendem Aether löst sich eine kleine Menge desselben auf, welche, wenn man die Lösung freiwilliger Verdunstung überläßt, sich in einer dünnen zusammenhängenden fast durchsichtigen Schichte an das Gefäß anlegt, die sich ablösen läßt, und alsdann eine täuschende Aehnlichkeit mit dem unter der Schale liegenden Häutchen des Ei's darbietet. Der von dem Aether nicht aufgenommene Antheil quillt in dieser Flüssigkeit zu seinem sechs- bis achtfachen Volumen auf. Diese aufgequollene Masse hält, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, eine große Quantität Aether zurück, welche erst beim Erwärmen erweicht. — Auch Terpentinöl löst Spuren von Metastyrol Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen verkohlt sie das Metastyrol unter Entwicklung schwefliger Säure. Auf die Einwirkung der Salpetersäure kommen wir später zurück.

Um das Metastyrol von vollkommener Reinheit und in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, bedienten wir uns seines Verhaltens zu Aether. Wir kochten den glasartigen Rückstand so lange mit Aether, bis er sich vollständig in die aufgequollene gallertartige Masse verwandelt hatte, gossen den Aether, welcher den größten Theil des eingemengten, noch unveränderten Styrols enthalten mußte, ab, und trockneten den Rückstand im Wasserbade, wobei aller Aether entwich und ein weißer, völlig geruch- und geschmackloser poröser Schwamm zurückblieb, welcher sich leicht in ein feines Pulver zerreiben liefs. Dieses Pulver wurde nochmals mit Alkohol ausgekocht, getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,2955 Grm. Metastyrol gaben

0,9970 „ Kohlensäure und

0,2130 „ Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle 92,05

Wasserstoff 8,00.

Das Styrol enthält :

Kohle	92,30
Wasserstoff	7,70.

Die vorstehende Verbrennung spricht in unzweideutiger Weise. Wenn aber noch irgend ein Zweifel über die identische Zusammensetzung von Styrol und Metastyrol obwalten könnte, so muß er durch folgenden Versuch entfernt werden.

Wir gossen Styrol in eine Röhre von starkem Glas, und schlossen das offene Ende vor der Lampe. Alsdann wurde die Röhre in ein Oelbad gesenkt, dessen Temperatur 200° C. nicht überstieg. Nach Verlauf einer halben Stunde hatte sich *das Styrol seiner ganzen Masse nach in Metastyrol verwandelt.*

Wir beobachteten ein ähnliches Resultat, als wir Styrol in ein Glaskügelchen einschmolzen, (worin kaum eine Spur Luft zurückgeblieben war) und dasselbe der Temperatur des siedenden Wassers aussetzten. Schon am zweiten Tage war das Oel sehr dickflüssig geworden; am dritten Tage war es vollkommen erstarrt.

Ein Kügelchen von derselben Größe hängten wir, während der heißen Sommermonate, in die Sonne. Auch jetzt erfolgte die Umwandlung, allein es waren nunmehr 3 Wochen erforderlich, um das zu vollenden, was bei einer Temperatur von 200° beinahe augenblicklich Statt fand. Man sieht, daß sich hier Intensität und Dauer\*) der Wirkung, wie überall in der Natur, äquivalent sind; indessen scheint auch das Licht bei der Umwandlung des Styrols eine gewisse Rolle zu spielen, wenigstens zeigte sich eine kleine Menge Styrol, welche bereits vor 5 Jahren von E. Simon an Herrn Professor Liebig gesendet worden war, und seit dieser Zeit in einer dunkeln Schrankecke

---

\*) Die wechselnde Ausbeute von Styrol, die man aus verschiedenen Storaxsorten erhält, wird wahrscheinlich durch dieselbe Umbildung bedingt, welche das Oel mit der Zeit erlitten hat.

gestanden hatte, noch eben so flüssig, wie frisch destillirtes Styrol.

Die Umwandlung, welche das Styrol durch die Wärme erfährt, ist um so merkwürdiger, als wir dieses Agens in der Regel in entgegengesetzter Richtung — verflüssigend, oder verflüchtigend — wirken sehen. Nur das Eiweiß bietet in gewisser Beziehung ein Analogon dieser Erscheinung, und dies verdient hervorgehoben zu werden, denn beide Körper zeigen auch dann noch ein — allerdings nur entfernt — ähnliches Verhalten, wenn man die Temperatur noch weiter steigert.

L. Gmelin \*) hat nachgewiesen, dafs coagulirtes Eiweiß, welches man im Papin'schen Digestor mit Wasser bis zu 200° C. erhitzt, wieder flüssig wird, und sich im Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst. Diese Beobachtung ist neuerdings von Wöhler und J. Vogel \*\*) bestätigt worden.

Erhitzt man das Metastyrol in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe, so wird es wieder flüssig, und es destillirt ein farbloses Oel über, welches nichts anderes als reines Styrol ist. Bei vorsichtig geleiteter Destillation bleibt kaum eine Spur irgend eines Rückstandes in der Retorte.

Es wäre möglich gewesen, dafs das durch Destillation des Metastyrols erhaltene Oel wieder ein anderer Körper von derselben Zusammensetzung, wie Styrol und Metastyrol, aber anderen Eigenschaften gewesen wäre. Sorgfältig vergleichende Versuche haben uns indessen von der absoluten Identität des regenerirten Styrols mit dem ursprünglichen überzeugt. Das regenerirte Oel erstarrt mit Brom zusammengebracht augenblicklich zu der sehr charakteristisch riechenden Bromverbindung. Aufser dieser Reaction — welche, wie wir sogleich weiter unten sehen werden, für

---

\*) Handbuch, 3te Ausgabe, Bd. II. S. 1053.

\*\*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLI. S. 238.

sich allein nicht entscheidend gewesen wäre — giebt ferner sein Verhalten in der Wärme den entscheidensten Beweis seiner Identität mit dem Styrol. In eine Röhre eingeschmolzen und auf 200° erhitzt, verwandelt es sich wieder in Metastyrol, welches bei erhöhter Temperatur von Neuem in das gewöhnliche Styrol zurückgeführt wird.

Nachdem wir erkannt hatten, dafs Styrol und Metastyrol dieselbe procentische Zusammensetzung haben, und dafs die Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften nur von einer ungleichen Anordnung der Moleküle herrühren kann, war es von Interesse, wo möglich einige Aufschlüsse über diese Anordnung selbst zu erhalten. Da die specifischen Gewichte der Dämpfe beider Körper nicht mit einander verglichen werden konnten, so blieb wieder nichts übrig, als die Zersetzungsproducte des Metastyrols etwas näher zu betrachten. Da Brom und Chlor nur sehr langsam auf das Metastyrol einwirken, Schwefelsäure aber es verkohlt und beim Schmelzen mit Kalihydrat eine einfache Umbildung in Styrol erfolgt, so wählten wir concentrirte Salpetersäure zur Zersetzung.

### Einwirkung der Salpetersäure auf Metastyrol.

#### Nitrometastyrol.

Gewöhnliche Salpetersäure — kalt oder siedend — greift das Metastyrol nur wenig an. Auch rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht stark ein, beim Sieden aber löst sie das Metastyrol unter Entwicklung von rothen Dämpfen leicht auf. Hat man nicht genug Salpetersäure angewendet, so schlägt sich beim Erkalten das neue Product in Gestalt einer schleimigen Materie nieder. Ist die Säure dagegen in grossem Ueberschufs vorhanden, so bleibt die Lösung nach dem Erkalten klar, und Wasser schlägt nunmehr eine weifse, käsige Masse nieder, welche bisweilen einen Stich in's Gelbe hat. Man wäscht sie mit Was-

ser zur Entfernung der Salpetersäure und dann mit Alkohol, um Spuren von Benzoësäure, welche sich aus anhängendem Styrol gebildet haben könnten, zu entfernen.

Der auf diesem Wege erhaltene Körper, für welchen wir den Namen *Nitrometastyrol* vorschlagen, stellt getrocknet ein weißes oder gelbliches, vollkommen amorphes Pulver dar, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser, löslich dagegen in rauchender Salpetersäure und in Schwefelsäure. Beim gelinden Erhitzen verbrennt es mit einer schwachen Verpuffung, wie sie viele Körper zeigen, welche die Elemente der Untersalpetersäure enthalten und Verbreitung eines auffallenden Geruchs nach Bittermandelöl. Da die physikalischen Eigenschaften dieser Substanz nicht leicht ein Urtheil über die Reinheit derselben gestatteten, so verbrannten wir sie, um wo möglich einen Anhaltspunkt zur Beantwortung dieser Frage zu gewinnen. Nach einigen Analysen erkannten wir, daß das neue Zersetzungsproduct, wenn sich die Salpetersäurelösung beim Erkalten stark trübt, noch eine kleine Menge unzersetzten Metastyrols enthält. Man überzeugt sich hiervon sehr leicht, wenn man die Substanz in concentrirter Schwefelsäure auflöst, wobei das unveränderte Metastyrol ungelöst zurückbleibt. Hält man dagegen die Auflösung des Metastyrols in Salpetersäure zu lange im Sieden, so erhält man beim Fällen mit Wasser ein Gemenge, welches zum bei weitem größeren Theile aus Nitrometastyrol besteht, gleichzeitig aber ein zweites kohlenstoffärmeres und stickstoffreicheres Product enthält. Man erhält das Nitrometastyrol rein, wenn man das Metastyrol in einer Quantität siedender Säure löst, welche gerade hinreicht, um es beim Erkalten gelöst zu erhalten. So lange noch die Lösung, wenn man ein Paar Tropfen auf ein Uhrglas gießt, sich trübt, muß man noch Salpetersäure zusetzen.

Die Analyse des auf die angegebene Weise dargestellten Productes lieferte folgende Resultate :

- I. 0,3235 Grm. Nitrometastyrol gaben  
 0,7230 „ Kohlensäure und  
 0,1325 „ Wasser.
- II. 0,2830 „ Nitrometastyrol gaben  
 0,6535 „ Kohlensäure und  
 0,1330 „ Wasser.
- III. 0,2865 „ Nitrometastyrol gaben,  
 0,1170 „ Wasser.
- IV. 0,3142 „ Nitrometastyrol gaben  
 0,1278 „ Wasser.
- V. Der Stickstoff wurde nach dem Dumas'schen Verfahren durch Verbrennung der Substanz in einer Atmosphäre von Kohlensäure dem Volum nach bestimmt.  
 0,6125 Grm. Nitrometastyrol gaben auf diese Weise 53 c. c. Stickstoff bei 329<sup>mm</sup> Bar. und 9° C. Therm.

In Procenten :

	I.	—	II.	—	III.	—	IV.	—	V.
Kohle	60,95	—	61,69	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	4,55	—	5,26	—	4,53	—	4,51	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	10,06

Diesen Zahlen entspricht die Formel :



wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

	Theorie		Mittel der Vers.	
14 Aeq. Kohle	1050,00	— 61,69	—	61,32
6 „ Wasserstoff	75,00	— 4,40	—	4,71
1 „ Stickstoff	177,01	— 10,40	—	10,06
4 „ Sauerstoff	400,00	— 23,51	—	—
1 „ Nitrometastyrol	1702,04	— 100,00.	—	—

Nimmt man an — und diese Annahme ist die wahrscheinlichste — dafs das Nitrometastyrol zu dem Metastyrol in derselben Beziehung stehe, wie das Nitrostyrol zum Styrol, oder das Nitrobenzid zum Benzol, dafs nämlich 1 Aeq. Wasserstoff in dem Kohlenwasserstoff durch die Elemente der Unter-

salpetersäure vertreten ist, so ergibt sich für das Metastyrol die Formel :

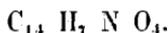


woraus man sieht, dafs sich bei der molekularen Umwandlung des Körpers :



die in einem Aequivalente der neuen Verbindung befindliche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffaequivalenten um ein Achtel der ursprünglichen verringert hat.

Die Formel des Nitrometastyrols unterscheidet sich nur durch den Mindergehalt eines Wasserstoffaequivalentes von der Anthranilsäure und dem Protonitrobenzoön, deren gemeinschaftliche Formel :



Ganz neue Untersuchungen \*) haben nun nachgewiesen, dafs das Protonitrobenzoön bei der Destillation mit Kalk eben so wie die Anthranilsäure in Kohlensäure und Anilin zerfällt. Das Nitrometastyrol ist ein dem Nitrobenzoön vollkommen analoger Körper, wir erwarteten demgemäfs unter ähnlichen Umständen die Bildung einer Base von der Formel :



Der Versuch hat jedoch nicht unserer Erwartung entsprochen. Destillirt man ein Gemenge von Kalk und Nitrometastyrol, so erfolgt eine sehr complicirte Reaction, eine grofse Menge Kohle scheidet sich aus, während sich Ammoniak entwickelt und gleichzeitig eine verhältnifsmäfsig geringe Quantität eines braungefärbten Oeles übergeht. Behandelt man dieses Oel mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich ein Theil desselben auf und die klar filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Alkalien wieder

---

\*) Neue Bildungsweisen des Anilins; von Dr. J. S. Muspratt und Dr. A. W. Hofmann (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S 221).

ein basisches Oel ab. Dieses Oel ist nichts anderes als *Anilin*. Man erkennt es sogleich an der dunkelvioletten Färbung, welche es mit Chlorkalklösung hervorbringt, und an der gelben Farbe, welche seine Lösung in Säuren dem Fichtenholz erteilt. Die Bildung dieser Base aus dem Nitrometastyrol ist, da dieselbe mehr Wasserstoff enthält als die ursprüngliche Substanz, jedenfalls das Resultat einer sehr complicirten Umsetzung, welche sich nicht in einer einfachen Gleichung verfolgen läßt.

Folgende Zusammenstellung umfaßt die in dieser Abhandlung untersuchte Reihe von Verbindungen :

Styrol	$C_{16} H_6$ .
Bromstyrol	$C_{16} H_8 Br_2$ .
Chlorstyrol	$C_{16} H_8 Cl_2$ .
Nitrostyrol	$C_{16} \left\{ \begin{array}{l} H_7 \\ NO_4 \end{array} \right\}$
Benzoylwasserstoff(?)	$C_{14} H_5 O_2, II.$
Benzoësäure	$C_{14} H_5 O_3, HO.$
Nitrobenzinsäure	$C_{14} \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ NO_4 \end{array} \right\} O_3, HO.$
Metastyrol	$C_{14} H_7.$
Nitrometastyrol	$C_{14} \left\{ \begin{array}{l} H_6 \\ NO_4 \end{array} \right\}$

Die auf den vorhergehenden Blättern mitgetheilten Versuche haben dargethan, dafs der aus dem Storax erhaltene Kohlenwasserstoff durch die Formel :



repräsentirt werden mufs. Diefs ist aber derselbe Ausdruck, welcher auch dem Kohlenwasserstoff zukommt, der sich, dem Benzol analog, durch Austreten von 2 Aeq. Kohlensäure aus dem Zimmtsäurehydrat bildet.

*Sind Styrol und Cinnamol identisch?*

Diese Frage muß sich nothwendig aufdrängen, wenn man bedenkt, daß der Storax große Quantitäten Zimmtsäure enthält und daß dieser Balsam den Ansichten neuerer ausgezeichneter Pharmakologen, wie Th. W. Martius\*) zufolge nicht durch Incision sondern durch eine Art von Schwellungsprocess gewonnen wird. Wie leicht wäre es möglich, daß bei dieser Operation ein Theil der Zimmtsäure in Cinnamol und Kohlensäure zersetzt worden wäre, wissen wir doch, daß sich der Dampf der Benzoësäure, durch eine glühende Röhre geleitet, mit Leichtigkeit in Kohlensäure und Benzol zerlegt?

Die Angaben, welche wir von verschiedenen Chemikern über das Cinnamol besitzen sind in hohem Grade von einander abweichend. Simon und Marchand stellten diesen Körper durch Destillation von Zimmtsäure mit Aetzkalk dar. Denselben Weg schlug Herzog\*\*) ein; er erhielt eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei der Rectification ein leichtes farbloses Liquidum lieferte, während eine gelbbraune, schwere Flüssigkeit in der Retorte zurückblieb. Das auf diese Weise gewonnene Cinnamol (von Simon und Marchand Cinnamomin genannt) siedet bei 89° und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,88.

Nach den Versuchen von Mitscherlich\*\*\*) kann auf die angegebene Weise kein Product von constantem Siedpunkt erhalten werden. Er betrachtet das bei der Rectification übergehende Product als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung, und vermuthet, daß es Benzol enthält.

Endlich haben Gerhardt und Cahours†) angegeben,

\*) Grundriß der Pharmakognosie des Pflanzenreichs S. 346.

\*\*) Arch. der Pharm. 2. Reihe Bd. XX S. 167.

\*\*\*) Monatsbericht der Berliner Akademie und Lehrbuch. 4. Aufl. Bd. I S. 179.

†) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. I p. 60 und Annal der Chem. und Pharm. Bd. XXXVIII S. 96.

Annal. d. Chemie u. Pharm. LIII. Bd. 3. Heft. 21

dafs ein Gemenge von 1 Theil Zimmtsäure und 4 Theile Baryt bei der Destillation ein Oel von constantem Siedpunkt liefert.

Die Formel :



wurde durch die Bestimmung der Dampfdichte und durch die Analyse einer Bromverbindung controlirt.

Was die beiden letztgenannten Chemiker von den Eigenschaften des Cinnamols (Cinnamens) angeben, stimmt nun allerdings in hohem Grade mit dem überein, was wir am Styrol beobachtet haben. Das Cinnamol siedet nach Gerhardt und Cahours bei 140°. Es geht mit Chlor eine flüssige, mit Brom eine krystallisirbare, nach der Formel :



zusammengesetzte Verbindung ein und liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure einen Körper, welcher Benzoësäure zu seyn scheint. In einem Punkte aber unterscheiden sich beide Körper von einander; dem Cinnamol geht die Fähigkeit ab durch die Wärme in eine isomere feste Verbindung verwandelt zu werden. Gerhardt und Cahours erwähnen in ihrer Abhandlung nichts von dieser Erscheinung, und doch hätte sie ihnen bei der Bestimmung der Dampfdichte nicht entgehen können. Diese Bestimmung hätte in der That bei der angegebenen Temperatur gar nicht gemacht werden können. Wir haben Styrol 3 — 4 Stunden lang in einem Oelbade einer Temperatur von 182° (derselben, bei welcher Gerhardt und Cahours ihre Dichtigkeitsbestimmung vornahmen) ausgesetzt, ohne dafs wir im Stande gewesen wären, es zu verflüchtigen. Stets blieb eine beträchtliche Menge von Metastyrol zurück.

Um jedoch in dieser Beziehung zu einem sicheren Resultate zu gelangen, haben wir das Cinnamol selbst dargestellt und zu dem Ende Zimmtsäure sowohl mit Kalk als Baryt destillirt.

Was zuerst die Einwirkung des Kalkes anlangt, so sind wir, wie sich erwarten liefs, genau zu den Resultaten gelangt, welche

Mitscherlich gefunden hat. Das übergende Product ist ein Gemenge verschiedener Körper. Auch hinsichtlich des Benzolgehaltes fanden wir Mitscherlich's Vermuthung vollkommen bestätigt. Der von Herzog unter dem Namen *Cinnamol* beschriebene Körper war offenbar Benzol, dem nur Spuren von andern Materien beigemischt waren. Schon der Siedpunkt und das specifische Gewicht, welche Herzog angiebt, sprechen in hohem Grade dafür.

Da wir eine nicht unbeträchtliche Quantität Zimmtsäure mit Kalk destillirt hatten, so gelang uns der Beweis dieser Identität sehr leicht auf folgende Art. Das rectificirte Product unterwarfen wir nochmals einer fractionirten Destillation. Das Oel, welches unter 100° C überging, wurde besonders aufgefangen, alsdann mit rauchender Salpetersäure behandelt und der Einwirkung eines Reductionsmittels ausgesetzt. Wir erhielten *Anilin*, das sich an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkennen liefs.

Es war wahrscheinlich, dafs der bei höherer Temperatur siedende Antheil *Cinnamol* enthielt. Wir suchten es durch fractionirte Destillation daraus zu gewinnen, konnten aber keine Flüssigkeit von constantem Siedpunkte erhalten; der Thermometer stieg zuletzt bis über 200°. Der bei 140° übergende Antheil gestand durch Zusatz von Brom alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse, welche sowohl hinsichtlich des Ansehens, als auch hinsichtlich des Geruchs die frappanteste Aehnlichkeit mit Bromstyrol hatte. Diese krystallinische Verbindung war höchst wahrscheinlich *Bromcinnamol*, denn Styrol konnte in der Flüssigkeit nicht vorausgesetzt werden, da sie bei der häufig wiederholten Destillation niemals, auch nur den geringsten festen Rückstand hinterliefs.

Das nach dem Verfahren von Gerhardt und Cahours durch Destillation von Zimmtsäure mit Baryt erhaltene *Cinnamol*, stellte nach der Rectification eine farblose Flüssigkeit dar,

welche hinsichtlich ihres Geruchs große Aehnlichkeit mit dem Styrol besaß, obwohl das Cinnamol etwas angenehmer riecht. Mit Brom erstarrte diese Flüssigkeit sogleich zu einer Krystallmasse, welche mit Bromstyrol die allergrößte Aehnlichkeit hatte. Wir erhielten leider nicht genug, um den Siedpunkt bestimmen zu können.

Um aber dennoch zu einem sicheren Urtheile zu gelangen, schlossen wir das bei 140° übergehende Product der Destillation von Zimmtsäure mit Kalk vor der Lampe in eine feste Röhre ein. Eine andere Röhre füllten wir mit dem nach Gerhardt und Cahours dargestellten Cinnamol, mehrere andere endlich mit Styrol. Alle diese Röhren wurden gleichzeitig in ein Oelbad von beiläufig 200° C gesenkt. Nach etwa einer halben Stunde ließen wir das Bad erkalten; als die Röhren herausgezogen wurden, ergab sich, daß alles Styrol fest geworden war, während das durch Kalk und Baryt aus der Zimmtsäure dargestellte Product an seiner Leichtbeweglichkeit nichts verloren hatte.

Dieser Versuch scheint auf den ersten Anblick die Identität des Styrols und Cinnamols entscheidend zu verneinen. Wenn man jedoch bedenkt, daß das durch Destillation mit Kalk erhaltene Product jedenfalls außer Cinnamol auch noch andere Verbindungen enthielt, die durch Einwirkung von Baryt dargestellte Substanz wegen ihrer geringen Menge in dieser Beziehung nicht näher untersucht werden konnte, so sieht man, daß die definitive Erledigung dieser Frage nichtsdestoweniger späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

Sollten diese Untersuchungen indessen die Verschiedenheit von Cinnamol und Styrol auf eine unwiderlegliche Art erweisen, so würde es von höchstem Interesse seyn, die Materie kennen zu lernen, aus welcher das Styrol entsteht. Zu diesem Ende wäre es vor allen Dingen wünschenswerth, etwas über die Gewinnungsweise des *Styrax liquidus* zu erfahren. Die einzigen

zuverlässigen Nachrichten, welche wir in dieser Beziehung besitzen, sind nach Martius\*) diese, daß er über Suez und Triest eingeführt wird, von den Orientalen *Cotter-Mija* genannt wird, und von einem Baume stammt, welcher *Rosa Mallas* heißt. Von diesem Baume werden nach Martius zwei Producte gewonnen das eine, der gewöhnliche *Styrax liquidus*, durch Schwellung, das andere ein im Handel äußerst selten vorkommender Balsam durch Incision. Eine Untersuchung dieses letzteren wäre aber gerade von besonderem Interesse.

---

### Nachschrift.

Die vorstehende Arbeit war bereits in ihren Hauptfragen vollendet, als uns die Untersuchung der Destillationsproducte des Drachenblutes von Glénard und Boudault\*\*) zu Gesichte kam.

Schon früher war eine kurze Notiz über diese Arbeit der französischen Akademie vorgelegt worden\*\*\*). Diese Notiz enthielt nichts, was uns hätte ahnen lassen können, daß die Destillationsproducte des Drachenblutes in irgend einer Beziehung mit unserer Untersuchung über den flüssigen Storax stehen könnten. Die neuerdings erschienene Abhandlung dagegen, welche sehr viele wesentliche Berichtigungen des früher mitgetheilten enthält, liefs uns auf den ersten Blick den Zusammenhang erkennen, welcher zwischen unseren Arbeiten obwaltet, und da die Herren Glénard und Boudault in ihrer Untersuchung einige sehr auffallende und schwer verständliche Resultate

---

\*) Briefliche Mittheilung.

\*\*) Journ. de Pharm. et de Chim. 3e ser. T. VI. p. 250.

\*\*\*) Ebendasselbst T. I. p. 274 und Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII. S. 343.

mitgetheilt haben, zu deren Erklärung wir in Folge unserer Versuche den Schlüssel in Händen haben, so können wir nicht umhin, zum Schlusse dieser Abhandlung einige Bemerkungen über die Versuche der französischen Chemiker folgen zu lassen.

Glénard und Boudault erhielten bei der Destillation des Drachenblutes aufser Wasser und etwas Aceton und Benzoësäure eine rothbraune öartige Flüssigkeit, welche ein Gemenge verschiedener Körper ist, aus welchen sie zwei Kohlenwasserstoffe isolirt haben, die sie mit den Namen *Dracyl* und *Draconyl* bezeichnen.

Zu ihrer Darstellung ward das rohe Oel einer neuen Destillation unterworfen und das Destillat, welches unter 180° C. übergeht, besonders aufgefangen. Es enthält das Dracyl und Draconyl. Um sie zu trennen, muß das Gemenge mehrmals für sich bei einer niedrigen Temperatur, welche den Siedpunkt niemals erreicht, destillirt werden. Das Uebergehende ist eine farblose Flüssigkeit und besteht aus Dracyl, welchem noch eine kleine Menge Draconyl beigemischt ist, der feste Rückstand in der Retorte ist Draconyl.

Um das Dracyl von dem *in seinem Dampfe aufgelösten und mit übergegangenen Draconyl* zu befreien, soll man es nach der Angabe Glénard's und Boudault's mehrmals über Kalihydrat destilliren. Das Kali scheint hierbei keine Verbindung mit dem Draconyl einzugehen, *sondern es nur in eine Modification überzuführen, in welcher es im Dracyl unlöslich ist.*

Das in der Retorte zurückbleibende Draconyl wird zur Entfernung des Dracyls mehrmals mit Alkohol gewaschen und alsdann eine Zeit lang auf 150° erhitzt, wodurch die letzten anhängenden Spuren Dracyl entweichen.

Das reine Draconyl stellt nach den Angaben Glénard's und Boudault's eine feste farblose Masse von glänzendem An-

sehen dar, welche unlöslich ist in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in Kalilauge, welche sich dagegen beim Erwärmen in fetten und ätherischen Oelen auflöst.

*Das Draconyl ist nicht flüchtig, allein man kann es mit Hülfe eines andern Kohlenwasserstoffs destilliren.* (Il n'est point volatil; toutefois, il peut distiller à la faveur d'un autre hydrogène carboné).

Nach der Analyse von Glénard und Boudault enthält das Draconyl auf je zwei Aequivalente Kohlenstoff ein Aequivalent Wasserstoff. Die Untersuchung eines durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildeten Productes, für welches sie die Zusammensetzung



ermittelten und den Namen Nitrodraconyl vorschlugen, führte sie für das Draconyl zu der Formel :



Wird das Draconyl in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre eingeschlossen einer höheren Temperatur ausgesetzt, so verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit, welche bei 140° C. siedet und dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das Draconyl selbst.

So weit die Angaben Glénard's und Boudault's.

Indem man die Resultate dieser Chemiker mit unserer Untersuchung vergleicht, erkennt man auf den ersten Blick, *dafs das Metastyrol und das Draconyl identisch sind.*

Zugleich findet ein Punkt in der Arbeit über das Drachenblut, welcher ganz unverständlich ist, die befriedigendste Erklärung. Man begreift nämlich nicht, wie ein Körper von den Eigenschaften des Draconyls, von dem Glénard und Boudault selbst angeben, dafs er für sich durchaus nicht flüchtig sey, mit Hülfe eines anderen Kohlenwasserstoffes destilliren kann. Wir besitzen zwar in der Borsäure einen Körper, welcher für sich

ganz feuerbeständig, mit den Dämpfen siedenden Wassers sich in nicht unbeträchtlicher Menge verflüchtigt, allein diese Mengen sind immer nur Spuren im Verhältnifs zu der Quantität des Wasserdampfes.

Das Räthsel löst sich aber in sehr einfacher Weise, wenn man unsere Versuche zu Rathe zieht. *Das Draconyl (Metastyrol) ist in dem rohen Destillate des Drachenblutes offenbar nicht als solches, sondern in der Form von Styrol enthalten.* Erst bei der zweiten Destillation hat sich dieses Styrol durch den Einfluss der Wärme in Metastyrol (Draconyl) verwandelt. Man begreift jetzt, warum man das Gemenge mehrmals für sich destilliren muss, um das Draconyl zu erhalten, und warum das übergehende Dracyl hartnäckig kleine Mengen Draconyl (d. i. in diesem Falle Styrol) zurückhält, welche sich nur durch anhaltendes Erhitzen mit Kalihydrat entfernen lassen. Das Kalihydrat ist hier ganz unwesentlich; die Trennung wird lediglich durch die Einwirkung der Wärme bewerkstelligt. Am sichersten und vollkommensten würde die Scheidung auf die Weise gelingen, dafs man das Gemenge in ein festes Glas einschlofs und eine Stunde in ein Oelbad von 200° einsenkte. Nach dem Oeffnen des Gefäfses würde man das Dracyl geradezu von dem Metastyrol (Draconyl) abdestilliren können.

Obwohl bei einer genauen Vergleichung über die Identität des Metastyrols und Draconyls nicht der leiseste Zweifel herrschen kann, so schien es uns nichts desto weniger wünschenswerth, unsere Behauptung durch den Versuch zu constatiren. Der Experimentalbeweis war geliefert, sobald es uns gelang, aus dem Destillate des Drachenblutes Styrol oder eine seiner Verbindungen darzustellen. Wir verdanken der Güte des Hrn. Dr. J. S. Muspratt eine Quantität des bei der Rectification des rohen Productes übergehenden Oeles (bis 180° C. aufgefangen). Unterwirft man dieses Oel einer neuen Destilla-

tion, so geht im Anfang fast nur Dracyl, dann ein Gemenge von Dracyl und Styrol, endlich aber, kurz ehe das Metastyrol (Draconyl) in der Retorte erstarrt, fast reines Styrol über. Mit Brom znsammenebracht, gesteht es augenblicklich zu einer festen Krystallmasse, welche alle Eigenschaften des Bromstyrols besitzt. Auf diese Reaction ist jedoch weniger Gewicht zu legen, da, wie wir uns überzeugten, auch das Dracyl mit Brom eine feste, in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung eingeht. Um jeden Zweifel zu verbannen, füllten wir eine Quantität dieser Flüssigkeit in eine starke Glasröhre und senkten sie, nachdem sie vor der Lampe geschlossen worden war, in ein Oelbad von 200° C. Als wir sie nach Verlauf einer Stunde herauszogen, war der Inhalt zwar nicht vollkommen fest geworden, aber das ursprünglich leicht bewegliche Liquidum hatte sich in eine Gallerte von zähester Consistenz verwandelt, welche nach dem Erkalten der Röhre sich kaum mehr bewegte. Das Styrol hatte offenbar noch eine kleine Menge Dracyl enthalten.

Das Auftreten des Styrols unter den Déstillationsproducten von Storax und Drachenblut bringt diese beiden Stoffe in eine nähere Beziehung zu einander; wahrscheinlich enthalten sie beide dasselbe oder ein ähnliches Princip, welches sich bei der Destillation auf gleiche Weise zerlegt. Die Isolirung desselben wäre von besonderem Interesse; zu dem Ende müßte aber die Analyse der Harze auf eine andere Weise angegriffen werden, als dies bis jetzt in der Regel geschehen ist. *Zimmtsäure* ist bis jetzt in dem Drachenblut nicht wahrgenommen worden.

---