

Mittheilungen.

1. J. H. van 't Hoff: Die Identität von Styrol und Cinnamol, ein neuer Körper aus Styrax.

(Eingegangen am 21. December 1875.)

Als Kopp¹⁾ gezeigt hatte, dass der Körper $C_8 H_8$ aus Zimmtsäure (Cinnamol) identisch war mit demjenigen aus Styrax (Styrol), zeigte Berthelot²⁾, dass letzterer activ war und eine andere Polarisationswärme hatte. Für die Chemiker, welche zwischen optischer Activität und Constitution keinen Zusammenhang suchen, liegt in diesen Angaben durchaus nichts Auffallendes. Vor Kurzem³⁾ habe ich mich aber (auf Betrachtungen der Formel im Raum gestützt) für einen derartigen Zusammenhang ausgesprochen und in dieser Richtung drei Sätze aufgestellt:

1. Ein in Lösung activer Körper enthält ein an vier unter sich verschiedenen Gruppen gebundenes Kohlenstoffatom: $C(R_1 R_2 R_3 R_4)$.⁴⁾

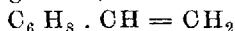
2. Ein derartiger Körper ist ein Benzolderivat mit wenigstens zwei Seitenketten.

3. Es kommt ihm die allgemeine Formel:

$$C(R_1 R_2) = C_{2n+1} = C(R_1 R_2)$$

zu.

Es fehlt hier an Raum, weiter auf Begründung des Ausgesprochenen einzugehen; genügend ist, dass ein Körper:



nicht unter obige gehört, und also nach meinen Ansichten nicht activ sein könnte. Darum habe ich seine Untersuchung von Neuem angefangen. Aus 10 Kil. Styrax wurden 40 Grm. flüchtiges Oel erhalten, das wirklich links dreht; während Berthelot -3^0 angegeben hatte, fand ich $-5^0.543$; dies bestärkte mich in der Vermuthung, dass eine etwaige Beimischung vorhanden war. Wirklich konnte durch Polymerisation des Styrols und nachheriges Abdestilliren aus 8 Grm. der obigen Flüssigkeit ein Produkt von der Zusammensetzung:

82.42 pCt. C 8.48 pCt. H 9.10 pCt. O

und nach nochmaliger gleicher Behandlung:

80.31 pCt. C 9.24 pCt. H 10.48 pCt. O

erhalten werden, dem auch die Eigenschaften des Styrols ganz abgingen.

¹⁾ Comptes rendus XXI, 1376.

²⁾ Comptes rendus LXIII, 818.

³⁾ Zwei Brochuren: „Voorstel tot netbreidig etc.“ und „La Chimie dans l'Espace“ (Bazendijh. Rotterdam). Nächstens wird davon eine deutsche Umarbeitung erscheinen.

⁴⁾ Siehe auch Le Bel's Abhandlung Bull. de la Soc. Chim.

Nachdem also gezeigt war, dass das Styraxöl neben Styrol einen anderen Körper enthält, kam es darauf an, zu zeigen, welchem die Activität angehört; dazu wurde von 28 Grm. jedesmal ein Theil des Styrols polymerisirt und dann die Activität des destillirenden Körpers untersucht:

I. 28 Grm. — $5^{\circ}.843$ gaben 16.6 Grm. — $8^{\circ}.36$; während eine einfache Rechnung — $8^{\circ}.342$ verlangt (wenn Styrol inactiv ist):

$$16.6 : 28 = -5^{\circ}.843 : x \quad x = -8^{\circ}.342.$$

Die Analyse gab folgende Zahlen:

$$87.236 \text{ pCt. C} \quad 9.086 \text{ pCt. H} \quad 3.678 \text{ pCt. O.}$$

II. 16.4 Grm. — $8^{\circ}.36$ gaben unter Hinterlassung von 8.8 Grm. Metastyrol ein Produkt — $12^{\circ}.67$, während die Rechnung — $12^{\circ}.58$ verlangt:

$$16.4 - 8.8 : 16.6 = -8^{\circ}.36 : x \quad x = -12^{\circ}.88.$$

Die Analyse ergab:

$$84.171 \text{ pCt. C} \quad 9.122 \text{ pCt. H} \quad 6.707 \text{ pCt. O.}$$

III. Schliesslich wurde nach gänzlicher Entfernung des Styrols ein Produkt von der berechneten Drehung — $30^{\circ}.26$ und von der Zusammensetzung:

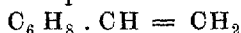
$$80.71 \text{ pCt. C} \quad 10.41 \text{ pCt. H} \quad 9.88 \text{ pCt. O}$$

erhalten. Die Menge war zu gering (3.3 Grm.), um die Eigenschaften ganz zu bestimmen, auch erhielt ich keinen constanten Siedepunkt ($170^{\circ} - 180^{\circ}$). Die Verschiedenheit von Styrol ward aber zweifellos festgestellt durch das Verhalten in der Wärme und gegen Brom, wobei weder Polymerisirung, noch Addition stattfinden. Da die Zusammensetzung sich von $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ nicht weit entfernt, will ich den neuen Körper Styrocamphen nennen; jedenfalls kommt er im Styrax nur zu $\frac{1}{20}$ pCt. vor, so dass 50 Kil. zum eingehenden Studium nöthig sein werden. Mein Zweck war jedoch nur, festzustellen:

1. Das Oel aus Styrax ist, wie Berthelot angiebt, activ.

2. Die Activität rührt nicht vom vorhandenen Styrol her, aber von einem anderen Körper, der der Formel $C_{10}H_{18}O$ nicht weit entfernt ist.

3. Die von Kopp behauptete Einheitlichkeit der Körper:



wird nicht durch Berthelot's Untersuchungen geschwächt.

4. Der oben aufgestellte Zusammenhang zwischen Activität in Lösung und Constitution zählt unter den activen Körpern von bekannter Zusammensetzung keine einzige Ausnahme.

Schliesslich spreche ich Hrn. E. Mulder, der mir zur Ausführung dieser Untersuchungen freundlichst Gelegenheit gegeben hat, meinen besten Dank aus.

Utrecht, Laboratorium des Hrn. Prof. Mulder.