

# 66. E. A. Sommer: Ueber $\alpha$ - und $\beta$ -Styrolnitrosit.

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

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

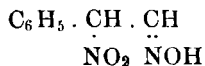
In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol verschiedene Körper gebildet werden können. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Styrol bilden sich als Hauptproducte das schon beschriebene<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Styrolnitrosit und ein braunes Oel.

Ich habe es für meine Aufgabe gehalten, die Constitution des  $\alpha$ -Nitrosits und des aus ihm leicht darstellbaren  $\beta$ -Nitrosits etwas weiter aufzuklären, weil diese Aufgabe bei dem Styrol leichter zu lösen schien als bei den Nitrositen, die Wallach aus den Terpenen und Angeli und seine Mitarbeiter aus ebenfalls weit complicirteren Substanzen wie Safrol, Isosafrol, Anethol u. dergl. gewonnen haben, und weil die Constitution der Nitrosite überhaupt noch nicht genügend festzustehen scheint.

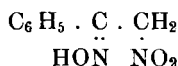
Ich habe zunächst versucht, die Molekulargrößen zu bestimmen. Beim  $\alpha$ -Nitrosit stellte sich die Bestimmung als unmöglich heraus, da die Verbindung in fast allen Lösungsmitteln unlöslich oder doch wenigstens nicht ohne Zersetzung oder Umwandlung löslich ist.

Für das  $\beta$ -Nitrosit ergab sich das Molekulargewicht zu 185.2 statt des berechneten von 180.

Es ist daher diesem Körper die einfache Formel  $C_8H_8N_2O_3$  zuzuschreiben, für die Angeli früher<sup>2)</sup> die folgende Constitution annahm:



während er jetzt<sup>3)</sup> der Formel



den Vorzug giebt.

Dagegen dürfte dem  $\alpha$ -Nitrosit das doppelte Molekulargewicht zukommen, wie ja auch dieser Körper unter lebhafter Zersetzung, das  $\beta$ -Nitrosit dagegen unzersetzt schmilzt.

Ich habe früher angegeben, dass das  $\alpha$ -Nitrosit durch Kochen mit Wasser in  $\beta$ -Nitrosit übergeführt werden kann; die Reaction verläuft jedoch nichts weniger als glatt: nur etwa die Hälfte der Substanz erleidet diese Umwandlung. Mit dem Wasserdampf geht zunächst Phenylnitroäthylen über, dann Benzonitril.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1328.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 23, 2, 124—135.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 25, 2, 188—213.

Phenylnitroäthylen (Nitrostyrol) wird übrigens schon von Walach<sup>1)</sup> als Zersetzungsproduct der Zimmtsäureadditionsverbindung  $C_6H_5 \cdot C_2H_2(N_2O_4) \cdot COOH$  angeführt.

Wie schon angegeben, ist  $\alpha$ -Nitrosit nicht ohne Zersetzung schmelzbar; unter starker Gasentwicklung bildet sich Phenylnitroäthylen und Benzonitril. Da die Zersetzung nur unter geringer Verharzung vor sich geht, so war zu hoffen, dass die Untersuchung der sich bildenden Gase weitere Aufklärung geben könne. Diese erwiesen sich als Stickoxyd und Kohlensäure. Auf Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd wurde vergebens geprüft.

Schliesslich war noch festzustellen, ob sich basische Körper und Wasser bildeten. Wasser wurde in grösserer Menge nachgewiesen; organische Basen waren nicht, Ammoniak in ganz geringen Spuren vorhanden.

Die Zersetzungsproducte des  $\alpha$ -Nitrosits sind demnach: Phenylnitroäthylen, Benzonitril, Stickoxyd, Kohlensäure und Wasser.

Das Wasser ist wahrscheinlich nur secundäres Product; es stammt aus dem bei der Reaction frei werdenden Wasserstoff, der in dem theilweise verharzenden Nitrosit genügend Sauerstoff zur Verbrennung vorfindet.

Wird andererseits das  $\beta$ -Nitrosit mit Wasserdampf behandelt, so findet keinerlei Zersetzung statt. Phenylnitroäthylen oder ein anderes charakteristisches Product sind nicht nachweisbar. Das  $\beta$ -Nitrosit scheidet sich aus der wässrigen Lösung fast quantitativ wieder ab. Harzige Rückstände ergeben sich nicht.

Bei der trocknen Zersetzung konnte als einziges organisches Zersetzungsproduct nur Benzonitril nachgewiesen werden. Die auftretenden Gase erwiesen sich als Stickoxyd und Kohlensäure; Wasser bildete sich, wie beim  $\alpha$ -Nitrosit, in erheblicher Menge. Ammoniak war nur in den minimalsten Spuren nachweisbar.

Die Zersetzungsproducte des  $\beta$ -Nitrosits sind demnach: Benzonitril, Kohlensäure, Stickoxyd und Wasserstoff.

Endlich wurde noch die Zersetzung der beiden Nitrosite mit Wasser unter Druck ausgeführt. In beiden Fällen war nach fünfständiger Einwirkung die Zersetzung vollständig. Unmittelbar nach dem Oeffnen des Rohres liess sich Kohlensäure nachweisen. Der Inhalt des Rohres — eine braune ölige Masse und darüber eine gelb gefärbte wässrige Flüssigkeit — hatte den Geruch des Benzonnitrils.

Die braune ölige Masse gab sich als Benzonitril zu erkennen, während im wässrigen Filtrat neben gebundener Kohlensäure Benzoösäure und Ammoniak vorhanden war. Auf Stickoxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde vergebens geprüft. Da der Gasrückstand die

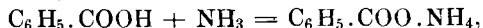
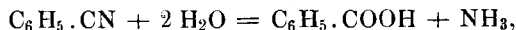
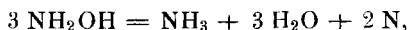
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 241, 311.

Verbrennung weder unterhielt noch selbst brennbar war, war die Anwesenheit von freiem Stickstoff nicht ausgeschlossen.

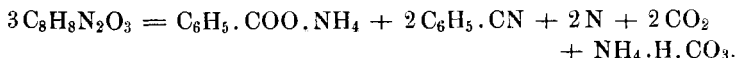
Phenylnitroäthylen hatte sich weder aus  $\alpha$ - noch aus  $\beta$ -Nitrosit gebildet. Die Zersetzung unter Druck scheint also anders zu verlaufen als die trockene und diejenige bei der Wasserdampfdestillation. Wahrscheinlich bildet sich zunächst nur Benzonitril, Kohlensäure und Hydroxylamin nach der folgenden Gleichung:



Diese Producte wirken dann weiter auf einander ein:



sodass das Endresultat — übereinstimmend mit dem Befunde — das folgende wäre:

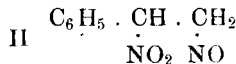
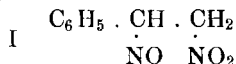


Aus den oben dargelegten Untersuchungen scheint mir hervorzugehen, dass dem  $\beta$ -Nitrosit die einfache Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ , dem  $\alpha$ -Nitrosit dagegen ein höheres, wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht zukomme.

Hierzu führen auch die folgenden Erwägungen.

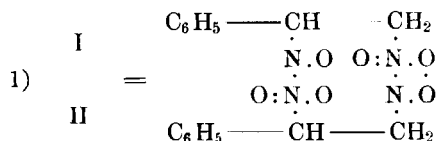
Das Styrol hat die Formel:  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}_2$ .

Es wird zur Darstellung des Nitrosits in Aether gelöst und in der Kälte mit salpetriger Säure behandelt. Diese wirkt, wie bekannt, gleich einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd. Es ist also bei dem erwähnten Vorgange die Bildung zweier Körper möglich:



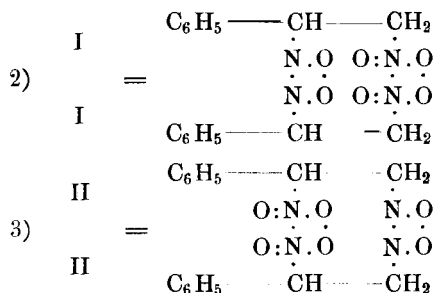
Wallach nimmt für die Nitrosite, ebenso wie für die Nitrosate, eine ähnliche Constitution an<sup>1)</sup>.

Da die Reaction bei niedriger Temperatur vor sich geht, so ist sehr wohl eine Zusammenlagerung dieser beiden Producte denkbar; es würden dann 3 Modificationen denkbar sein:



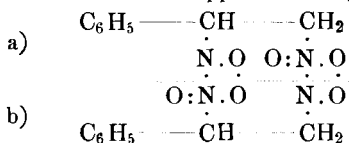
welcher Körper wahrscheinlich das  $\alpha$ -Nitrosit ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **241**, 288.

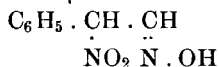


Die letzten beiden Körper sind im Aether gelöst.

Die Formel 1) steht mit der trocknen Zersetzung des  $\alpha$ -Nitrosits im Einklange. Zunächst wird das Doppelmolekül gespalten:



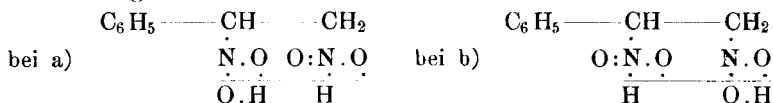
dann wird a) in Phenylnitroäthylen, Stickoxyd und Wasserstoff zerfallen, während b) zunächst in  $\beta$ -Nitrosit übergeht:



das dann Benzonitril, Kohlensäure, Stickoxyd und Wasserstoff liefert.

Warum der abgespaltene Wasserstoff als solcher nicht gefunden wird, ist bereits erklärt.

Der nämliche Zersetzungsvorgang spielt sich bei der Einwirkung von Wasserdampf auf das  $\alpha$ -Nitrosit ab; die gleichzeitige Bildung von  $\beta$ -Nitrosit lässt sich leicht erklären. Nach der Spaltung des Doppelmoleküls lagert sich Wasser an:



wobei sich in beiden Fällen unter erneuter Abspaltung von Wasser  $\beta$ -Nitrosit ergibt.

Da das  $\beta$ -Nitrosit bei der trocknen Zersetzung nur Benzonitril giebt, so ist von den oben angeführten Formeln die erste entschieden vorzuziehen. Aus dem zweiten Körper würde Phenylnitroäthylen zu erwarten sein.

Bei der Zersetzung der Nitrosite mit Wasser unter Druck findet beim  $\alpha$ -Nitrosit wohl zunächst wieder der Zerfall des Doppelmoleküls und vorübergehend die Bildung von  $\beta$ -Nitrosit statt.

Schliesslich wären noch die beiden in Aether löslichen Verbindungen zu betrachten, von denen 2) bei der Zersetzung Phenylnitroäthylen, Stickoxyd und Wasserstoff liefern muss, wie auch festgestellt

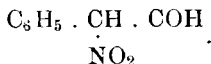
wurde; während 3) zunächst  $\beta$ -Nitrosit geben müsste, das aber nicht beobachtet worden ist, wohl deshalb, weil es sofort zerfällt; seine Zersetzungsproducte konnten nachgewiesen werden.

Ueber die Eigenschaften des  $\beta$ -Nitrosits ist nachzutragen, dass es in Alkali löslich ist, und dass es mit Silbernitrat in neutraler Lösung ein Silbersalz giebt.

Angeli<sup>1)</sup> führt an, dass die  $\beta$ -Nitrosite sich durch Kochen mit Mineralsäuren in keton- oder aldehydartige Körper überführen lassen.

Das  $\beta$ -Styrolnitrosit löst sich in siedender concentrirter Salzsäure, aus der sich beim Erkalten schöne, weisse, glänzende Nadeln wieder abscheiden.

Die einzige, bisher mögliche Analyse ergab die Formel  $C_8H_7NO_3$ , für welche Angeli zwei Constitutionen angiebt, von denen ich die folgende für wahrscheinlicher halte:



Schliesslich möchte ich noch anführen, dass das  $\alpha$ -Nitrosit beim Erwärmen mit wenig Anilin und Alkohol ein prachtvoll krystallisirendes Product liefert von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}N_2O_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 69.4, H 5.78.

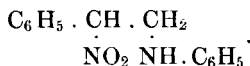
Gef. » » 70.19, » 6.16.

Das salzsaure Salz lässt sich mit Leichtigkeit darstellen, wenn ein langsamer Strom von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base geleitet wird. Es scheiden sich dabei weisse, schwach rosa schimmernde Krystalle aus, die sich schon beim Trocknen an der Luft theilweise unter Rothfärbung zersetzen. Sie haben die Zusammensetzung  $C_{14}H_{14} \cdot N_2O_2 \cdot HCl$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.58.

Gef. » » 12.6, 12.5.

Nach Angeli<sup>2)</sup>, der aus dem Safrolnitrosit ähnliche Körper erhielt, würde der freien Base die Constitution zukommen:



Tönnies<sup>3)</sup> scheint den ersten Körper schon erhalten zu haben, während er angiebt, dass ein salzsaures Salz nicht darstellbar sei.

Es ist wahrscheinlich, dass bei der Bildung solcher basischen Condensationsproducte das  $\alpha$ -Nitrosit sich zunächst in das  $\beta$ -Product verwandelt, und dass sich von diesem die Basen ableiten.

Weitere Versuche sollen auch über diesen Punkt Aufschluss geben.

Hamburg, 21. Januar 1896.

<sup>1)</sup> Gazz. Chim. 23, 2, 124—135 und 25, 2, 188—213.

<sup>2)</sup> Gazz. Chim. 23, 2, 124—135.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2982.