

Itaconsäureanhydrid noch Essigsäureanhydrid und eine Substanz, deren Dämpfe sehr ätzend wirken und dem Geruch nach an das Oxymethylen erinnern¹⁾. Das krystallinische Produkt wurde 2 Mal aus Aether umkrystallisirt; es löst sich sehr wenig in kaltem Aether, in kochendem etwas mehr und scheidet sich aus einer solchen Lösung bei freiwilliger Verdunstung in bis 4 mm langen, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68.5°. Mit Wasser übergossen, löst sich diese Substanz sehr langsam. Beim Erhitzen unter Wasser schmilzt sie zu einem farblosen Oele, welches sich beim Erkalten wieder in ein Krystallaggregat verwandelt. Die wässrige Lösung desselben gab Itaconsäure vom Schmelzpunkte 162—163°. Bei gewöhnlichem Drucke mit Zincke's Thermometer destillirt, geht das Anhydrid bei 210° als eine wasserhelle Flüssigkeit über, die sich vor dem nach der gewöhnlichen Methode dargestellten Citraconsäureanhydride durch Farb- und Geruchlosigkeit auszeichnet. Citraconsäureanhydrid siedet bei 212° (corrigirt?).

Ich begnüge mich mit dem Mitgetheilten, da eine weitere Untersuchung des Itaconsäureanhydrids mit Recht Anschütz und Petri zukommt, wie auch die Erhaltung des Anhydrids der Metaconsäure, welche Untersuchung sie sich in der letzten Mittheilung vorbehalten haben. In meinem Laboratorium sind gegenwärtig Arbeiten im Gange, die die Anhydride der Iso- und Terephtalsäure betreffen; auch hoffe ich mit fumarsaurem Silber bessere Resultate zu erhalten, als die mit der freien Säure durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltenen sind.

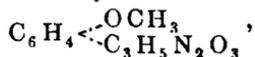
Moskau, Universitätslaboratorium, 26. September.

454. Paul Toennies: Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Lässt man eine Lösung von salpetrigsanrem Natron auf eine Lösung von Anethol in Eisessig einwirken, so erhält man zwei Reaktionsprodukte.

Das eine ist ein Additionsprodukt von der Formel

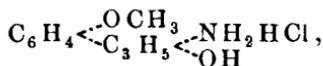


und schliesst sich somit den von mir früher²⁾ erwähnten Additionsprodukten von N₂O₃ zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen an. Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch entsteht Anissäure, ein

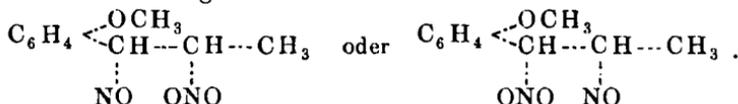
¹⁾ Das Auftreten ähnlicher ätzender Dämpfe wurde von mir auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der normalen Pyroweinsäure beobachtet.

²⁾ Diese Berichte XI, 1511.

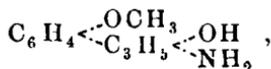
Beweis, dass die Stickstoffoxyde sich an die Seitenkette gelagert haben. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhält man neben Salmiak ein salzsaures Salz von der Zusammensetzung,



woraus hervorgeht, dass die angelagerte Gruppe N_2O_3 aus $-\text{NO}$ und $-\text{ONO}$ besteht, so dass die Constitutionsformel des Additionsproduktes eine der beiden folgenden ist:

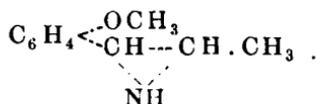


Fügt man zu der Lösung des salzsauren Salzes Kalilauge, so bleibt sie klar, enthält also wahrscheinlich die in Wasser leicht lösliche Base

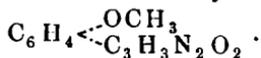


die nicht isolirt werden konnte.

Unter dem Einfluss gewisser wasserentziehender Mittel condensirt sie sich zu der Base:



Der zweite aus dem Anethol entstehende Körper ist ein Substitutionsprodukt und besitzt nach den Analysen die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden		
C	58.2	58.1	58.2	58.4 pCt.
H	4.85	4.9	5.0	4.9 -
N	13.6	13.7	—	—

Er schmilzt bei 97° , zersetzt sich gegen 240° . In concentrirter Schwefelsäure ist er leicht löslich, giebt mit Phenol etc. keine Condensationsprodukte, wird durch Wasser unverändert ausgefällt und bildet beim Erhitzen der Lösung eine Sulfosäure. Von siedender Chromsäuremischung, sowie von kalten wässrigen Alkalien wird er nicht angegriffen, von alkoholischen Alkalien dagegen leicht gelöst und erfährt dabei molekulare Umlagerung. Das durch Salzsäure gefällte, in kohlensauren Alkalien leicht lösliche Umlagerungsprodukt gab die Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	58.2	58.0	57.9 pCt.
H	4.85	4.9	4.9 -
N	13.6	13.85	— - .

Das Substitutionsprodukt besitzt nicht die Eigenschaften eines Nitrosokörpers, sondern eines Azoderivates und es muss daher die oben angegebene Formel verdoppelt werden.

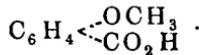
Zu dem gleichen Schlusse führt auch das Verhalten des Körpers gegen Zinn und Salzsäure, es wird ihm nämlich dadurch Sauerstoff ohne Ersatz entzogen und das dabei entstehende, schön krystallisierende Reduktionsprodukt besitzt die Zusammensetzung:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_3 \end{array} \right\rangle \text{--- N}_4\text{O}_3 \text{---} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_3\text{H}_3 \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$$

	Berechnet		Gefunden			
C	60.6	60.4	60.5	60.6	60.75	pCt.
H	5.05	5.0	5.3	5.2	5.2	-
N	14.1	13.9	—	—	—	-

Diese Reaktion ist eine glatte und da hierdurch das Zusammen-treten zweier Moleküle des Ausgangskörpers ausgeschlossen ist, so ist dessen Formel nothgedrungen zu verdoppeln.

Auch der neue, drei Atome Sauerstoff enthaltende Körper verhält sich wie ein Azoderivat, er ist leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure, wird durch Wasser unverändert ausgefällt und giebt beim Erhitzen der Lösung eine Sulfosäure, mit Phenol keine Farbenreaktion. Vom Chromsäuregemisch wird er nicht angegriffen, desgleichen nicht von kalten wässrigen Alkalilösungen. Von alkoholischem Kali wird das Reduktionsprodukt leicht gelöst und zersetzt. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung Anissäure



Dies spricht dafür, dass die Substitution an den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen der Seitenkette stattgefunden hat.

Beide Körper, obiges Additionsprodukt und das Reduktionsprodukt bilden schön krystallisierende Bromderivate. Dasjenige des ersten besitzt die Zusammensetzung:

$$\left(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \left\langle \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2 \end{array} \right\rangle \right)_2$$

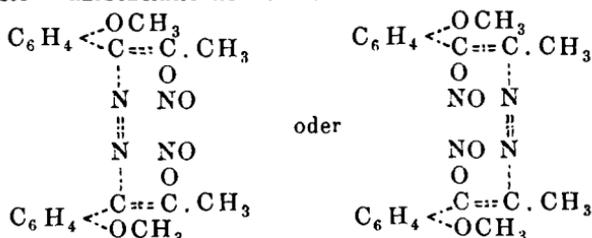
	Berechnet	Gefunden
C	42.1	41.8 pCt.
H	3.2	3.4 -

Es wird durch Zinn und Salzsäure in das Bromderivat des zweiten Körpers verwandelt, welches man auch durch direkte Behandlung desselben mit Brom erhält.

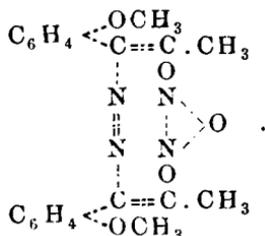
$$\left(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \left\langle \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_3 \end{array} \right\rangle \right)_2 \text{N}_4\text{O}_3$$

	Berechnet	Gefunden
C	43.3	43.0 pCt.
H	3.25	3.6 -
Br	28.9	28.9 -

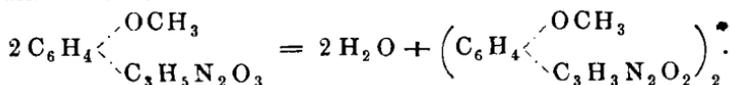
Versucht man nach diesen Daten ein Bild von der Constitution des Substitutionsproductes zu gewinnen, so hat die folgende Formel die grösste Wahrscheinlichkeit für sich:



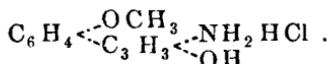
Dem Reduktionsproduct würde vermuthlich die folgende Formel zukommen:



Man kann sich das Substitutionsproduct entstanden denken aus zwei Molekülen des Additionsproductes durch Austritt von zwei Molekülen Wasser.

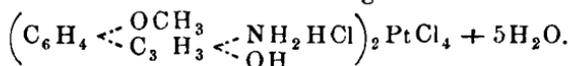


Die obigen Formeln gewinnen an Wahrscheinlichkeit durch das Verhalten des Reduktionsproductes bei weiterer Reduktion. Kocht man dasselbe lange Zeit mit Zinn und Salzsäure, so wird es allmählig in Salmiak und ein salzsaures Salz verwandelt, welches die Zusammensetzung besitzt:



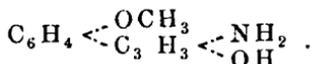
	Berechnet		Gefunden	
C	55.7	56.2	55.1	55.2 pCt.
H	6.7	6.6	6.6	6.7 -
N	6.5	6.4	—	— .

Dasselbe enthält also zwei Wasserstoffatome weniger als die im Anfang erwähnte Base aus dem Additionsproduct. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es Anissäure. Das schön krystallisirende Platindoppelsalz besitzt die Zusammensetzung:

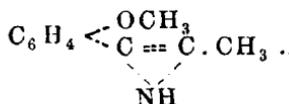


	Berechnet	Gefunden
C	27.9	27.6 pCt.
H	4.4	4.5 -
Pt	22.9	23.1 -
Krystallwasser	10.5	10.8 - .

Fügt man Kalilauge zu der Lösung des salzsauren Salzes, so bleibt dieselbe anfänglich klar, enthält also vermuthlich die im Wasser lösliche Base:



Beim Stehenlassen jedoch, sofort beim Erhitzen scheidet sich das Condensationsprodukt ab:



	Berechnet	Gefunden	
C	74.5	74.2	74.8 pCt.
H	6.8	6.7	6.8 - .

Dieses besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Es löst sich mit prächtiger rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, die Färbung verschwindet beim Verdünnen und die freie Base scheidet sich krystallinisch ab. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt jedoch ein salzsaures Salz, beim Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz. Beide werden durch Wasser zersetzt.

Aehnlich wie das Anethol verhält sich das Styrol. Auch dieses bildet beim Zusammenbringen seiner Eisessiglösung mit salpetrigsaurem Natron neben dem Additionsprodukt, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$, ein Substitutionsprodukt, dessen Eigenschaften es als Analogon des Anetholderivates erscheinen lassen.

Ueber Beide wird anderen Orts ausführlich berichtet werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

455. C. Graebe: Ueber die Reaktionsfähigkeit der Naphtole.

(Eingegangen am 12. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor einem Jahr in Gemeinschaft mit W. Knecht über die Synthese des Phenylnaphtylcarbazols¹⁾ berichtete, konnte ich über das hierzu benutzte und damals noch unbekanntes β -Naphtylphenylamin nichts anführen. Ich verdanke dasselbe der Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche die Darstellungsweise dieses

¹⁾ Diese Berichte XII, 2243.