

Durch weitere Untersuchung sowohl des Chinids als der Shikimi-säure hoffe ich sowohl über die Stellung der Hydroxylgruppen endgültigen Aufschluss, als auch bezüglich der Wahl zwischen den zahlreichen theoretisch möglichen Stereomeren die erwünschten Daten beibringen zu können.

Amsterdam, im März 1891.

211. Angelo Angeli: Zur Kenntniss des Eulyts.

(Eingegangen am 20. April.)

Vor vielen Jahren hat Baup¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure zwei krystallisirte Körper erhalten, nach ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol Eulyt $C_8H_6N_4O_7$ und Dyslyt $C_8H_6N_4O_6$ genannt, über welche sich in der Literatur nur spärliche Angaben vorfinden. Die Beobachtungen Baup's wurden später von Basset²⁾ bestätigt, jedoch nicht wesentlich erweitert. In den letzten Jahren haben sich Ciamician und Zatti³⁾ mit dieser merkwürdigen Reaction beschäftigt, sie konnten aber nicht die beiden von Baup beschriebenen Verbindungen erhalten, sondern beobachteten nur die Bildung von Eulyt. Die Baup'sche Formel wurde dabei bestätigt gefunden und durch Ermittlung des Moleculargewichtes festgestellt.

Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen, um die Constitution des Eulyts zu ermitteln, und möchte in dieser und in der folgenden Abhandlung meine diesbezüglichen Erfahrungen mittheilen.

Eulyt ist ein sehr widerstandsfähiger Körper, welcher von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure nur beim Erhitzen im Rohr bei höherer Temperatur angegriffen wird; von Essigsäureanhydrid wird er nicht verändert. Den Alkalien gegenüber leistet er geringeren Widerstand, da er auch in der Kälte unter Bildung von salpetrigsauren Salzen zersetzt wird. Die gelbe alkalische Lösung giebt auf Zusatz von Jod, in der Wärme, eine reichliche Ausscheidung von Jodoform. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, ebenso wie gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid verhält sich Eulyt indifferent.

Von den vielen Versuchen, die ich mit Eulyt angestellt habe, will ich nur diejenigen, welche sein Verhalten gegen saures schwefel-

¹⁾ Jahresberichte für Chemie 1851, 405.

²⁾ Jahresberichte für Chemie 1872, 526.

³⁾ Gazzetta Chimica XIX, 263.

saures Kali betreffen, ausführlicher erwähnen, da nur diese Reaction mich zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt hat.

Wenn man Eulyt mit saurem Kaliumsulfat und etwas Bimssteinpulver in einer kleinen Retorte im Metallbad erhitzt, so entwickeln sich reichlich salpetrige Dämpfe und es destillirt, neben etwas unverändertem Eulyt, ein schwach gelbgefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch. Es ist zweckmässig, die Operation jedesmal mit nur kleinen Mengen (0.3 g Eulyt) auszuführen, weil sonst die Zersetzung unter Verpuffung erfolgt. Das Destillat enthält einen ketonartigen Körper, welcher sich durch Behandlung mit 50 procentiger Essigsäure von dem darin fast unlöslichen, unveränderten Eulyt trennen und leicht in ein krystallinisches Hydrazon überführen lässt. Wenn man die abfiltrirte essigsäure Lösung mit Phenylhydrazin versetzt, so scheidet sich, namentlich beim Reiben mit einem Glasstabe, ein gelber Niederschlag aus, der durch Zusatz von wenig Wasser sich rasch vermehrt und die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllt. Die Verbindung lässt sich durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, schliesslich durch Fällen mit Ligroin aus ihrer Lösung in Essigäther leicht reinigen und bildet orangegelbe Krystallblätter, welche bei 110—111° schmelzen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{18}H_{18}N_6O_4$.

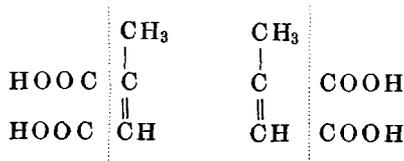
	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{18}N_6O_4$
C	56.86	56.54 pCt.
H	5.11	4.71 »
N	22.26	22.00 »

Die neue Verbindung muss als Dihydrazon eines Diketons folgender Formel



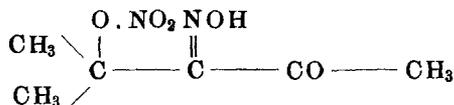
aufgefasst werden, welches, wie man sieht, ebenso wie der Eulyt 6 Kohlenstoff- und 6 Wasserstoffatome enthält. Da es sich nicht mit *o*-Phenylendiamin verbindet, so dürften darin die Ketonsauerstoffatome nicht benachbart sein.

Zur Feststellung der Constitution des Eulyts wird die Bildung des eben beschriebenen Diketons nicht ohne Bedeutung bleiben, obwohl sich vor der Hand darüber nur wenig aussagen lässt. Ich glaube jedoch, dass man unter Berücksichtigung der Untersuchungen Franchimont's über das Verhalten zweibasischer Fettsäuren gegen Salpetersäure annehmen kann, dass bei Einwirkung der letzteren auf Citraconsäure die Bildung des Eulyts unter Abspaltung der Carbonylgruppen



und Vereinigung der übrigbleibenden Reste erfolgt.

Eine solche Condensation würde lebhaft an die von Sandmeyer beobachtete Bildung des Isonitrosodiäcetonitrats¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Aceton



und an die Synthesen des Diphenylglyoximhyperoxyds¹⁾ und Diphenyldinitrosacyls²⁾ aus Benzaloxim und Nitrosoacetophenon erinnern.

Bologna, den 18. April 1891.

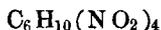
Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

212. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetonylaceton.

(Eingegangen am 20. April.)

Im Anschlusse an die in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Versuche habe ich mir vorgenommen, das Verhalten einige Fettkörper mit sechsatomiger, normaler Kohlenstoffkette gegen Salpetersäure zu untersuchen, um dabei Erfahrungen zu sammeln, welche zur Beurtheilung der Constitution des Eulyts verwendet werden könnten.

Ich habe zunächst das Acetonylaceton in dieser Hinsicht studirt, behalte mir jedoch vor, auch das Diallyl der Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure zu unterwerfen. Henry³⁾ hat im Jahre 1869 durch Behandlung des Diallyls mit Stickstoffdioxid eine Verbindung erhalten, welcher er die Formel



zuschreibt, ich glaube jedoch, dass ihr wahrscheinlich eine dem Amylennitrosat⁴⁾ entsprechende Constitution zukommen dürfte.

Wird Acetonylaceton (1 g) mit der fünffachen Menge concentrirter Salpetersäure (d = 1.45 bei 15°) übergossen, so findet nach schwachem Erwärmen eine äusserst lebhaft Reaction statt; nach dem Abkühlen scheiden sich aus der gelben Flüssigkeit grosse, farblose Krystalle ab.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1588.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2837.

³⁾ Diese Berichte II, 279.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 288; 248, 161; 262, 324.