

638. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige ungesättigte Verbindungen der aromatischen Reihe.

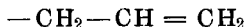
(Eingegangen am 14. December.)

Vor einiger Zeit habe ich über einige Versuche berichtet ¹⁾, die ich mit dem bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure entstehenden Eulyt angestellt habe, aus welchen die Aehnlichkeit dieses Körpers mit den Wallach'schen Nitrositen ²⁾ als wahrscheinlich hervorgeht. Aus diesem Grunde habe ich verschiedene ungesättigte Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure und salpetrige Säure geprüft und bin dabei zu einigen interessanten Resultaten gelangt, die ich zum Theile schon jetzt in Kürze mittheilen möchte.

Aus den Beobachtungen von Tönnies ³⁾ und Wallach ⁴⁾ geht hervor, dass viele Verbindungen, welche die ungesättigte Kohlenstoffkette:



enthalten, sich direct mit salpetriger Säure zu krystallinischen Verbindungen vereinigen können. So hat Tönnies die Bildung solcher Verbindungen beim Anethol, Styrol, Phenylbutylen, Tolybutylen, Furfurbutylen und Wallach beim Terpinen nachgewiesen. Ich habe nun gefunden, dass Apiol, Safrol, Eugenol, Methyleugenol, alle Körper, welche nachweislich die Allylgruppe:



enthalten, sich mit salpetriger Säure nicht vereinigen, dass es hingegen leicht gelingt, aus den entsprechenden Isomeren, welchen die Propenylgruppe:



eigen ist, d. h. aus Isosafrol, Isapiol, Isoeugenol, Isomethyleugenol, krystallinische Verbindungen zu erhalten. Zu diesen letzteren ist auch das natürlich vorkommende Anethol zu rechnen, da es ebenfalls die Propenylgruppe enthält.

Wie beim Anethol entstehen aus allen erwähnten Substanzen gleichzeitig zwei Verbindungen, die echten Nitrosite und eine andere Reihe von Körpern, welche sich von den Ersteren durch den Minder-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1303; *Gazzetta Chimica* 21, II, 32.

²⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 241, 288; 248, 161; 262, 324.

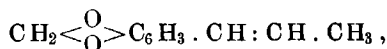
³⁾ Diese Berichte XI, 1511; XIII, 1845; XVII, 850; XX, 2982.

⁴⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 241, 315.

gehalt einer Molekel Wasser unterscheiden. Ich habe vor der Hand namentlich die Bildung dieser letzteren, die in grösserer Menge entstehen, durch die Analyse festgestellt und werde später in einer ausführlicheren Abhandlung das hier Fehlende nachtragen.

Die Reaction, welche sich unter Wärmeentwicklung vollzieht, habe ich durch Behandlung des zu untersuchenden Körpers in essigsaurer Lösung mit gepulvertem Natriumnitrit oder seiner wässrigen Lösung herbeigeführt. Die Ausscheidung der krystallinischen Additionsproducte beginnt fast augenblicklich und ist in kurzer Zeit beendigt. Beim Safrol, Apiol, Eugenol und Methyleugenol findet bei dieser Behandlung keine Erwärmung statt und konnte ich beim Apiol die angewandte Substanz aus der Lösung vollständig wieder erhalten.

Aus dem Isosafrol:



habe ich beide Verbindungen rein dargestellt. Das echte Nitrosit:



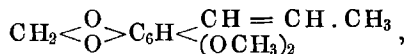
bildet weisse, bei 132° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$
N	11.88	11.76 pCt.

Die zweite Verbindung krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt bei 124° und ist durch den Mindergehalt einer Molekel Wasser von der ersteren unterschieden.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
C	54.49	54.54 pCt.
H	3.88	3.63 »
N	12.73	12.72 »

In ähnlicher Weise entstehen aus Isapiol:

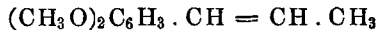


zwei verschiedene Substanzen, von welchen ich bis jetzt nur die eine, welche in gelben, bei 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt, analysirt habe. Die Zahlen führen zur Formel:

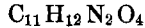


	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$
N	10.08	10.00 pCt.

Auch das Isoeugenol reagirt mit salpetriger Säure, die dabei entstehenden Verbindungen lassen sich aber nicht leicht reinigen, und habe ich daher das Methylisoeugenol:



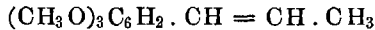
näher untersucht. Man erhält daraus unschwer die gelbe, bei 117° schmelzende Verbindung, welche nach der Formel:



zusammengesetzt ist.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$
N	11.93	11.86 pCt.

Das Asaron, welches die ähnliche Constitution:



besitzt, vereinigt sich ebenfalls mit salpetriger Säure zu krystallinischen Körpern, die ich vor der Hand aus Substanzmangel noch nicht näher studirt habe.

Obwohl ich aus den mitgetheilten Thatsachen noch keine bestimmten Schlussfolgerungen ziehen möchte, so scheint es mir doch zweifellos, dass das Verhalten der ungesättigten Verbindungen zur salpetrigen Säure zur Feststellung ihrer Constitution in manchen Fällen verwerthbar werden kann. In diesem Sinne werde ich diese Untersuchung fortsetzen und auf alle dabei in Betracht kommenden Körper auszudehnen versuchen.

Wichtige Resultate sind namentlich beim Studium des Verhaltens der hydrirten phenocyclischen Verbindungen¹⁾ und namentlich der hochcondensirten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu gewärtigen.

Bologna, den 12. December 1891.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

¹⁾ Ciamician, diese Berichte XXIV, 2122.