

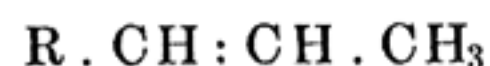
Chem. Ber. 25, 1956-1963 (1892)

284. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige ungesättigte Verbindungen der aromatischen Reihe ²⁾).

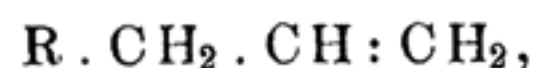
[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass viele aromatische Verbindungen, welche die ungesättigte Seitenkette:



enthalten, sich mit salpetriger Säure zu krystallinischen Additionsproducten vereinigen, während den entsprechenden Propenylderivaten,



diese Eigenschaft abgeht. Im ersten Falle entstehen neben den Nitrositen anhydridartige Verbindungen, welche von den Nitrositen sich durch den Mindergehalt einer Molekel Wasser unterscheiden und

¹⁾ a. a. O. 656.

²⁾ Erste Mittheilung, diese Berichte XXIV, 3994.

aus denselben durch Kochen mit Alkohol erhalten werden können. Die chemische Constitution dieser Verbindungen ist trotz der Untersuchungen von T ö n n i e s zweifelhaft geblieben, und habe ich mir daher vorgenommen, dieselbe durch ein eingehenderes Studium aufzuklären.

Vor der Hand ¹⁾ habe ich mich besonders mit dem aus Isosafrol leicht erhältlichen Körper beschäftigt, welchem, wie die nachstehende, nach R a o u l t ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung zeigt, die einfache Formel zukommt.

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄
1.49	0.325	224	220

Die Bestimmung wurde in Benzollösung ausgeführt.

Diese Verbindung, welche ich schon in meiner ersten Mittheilung beschrieben habe, ist unlöslich in Aetzkalkalien und wird auch von Säuren und von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen. Essigsäureanhydrid verwandelt sie beim Erhitzen auf 210° in eine weisse Modification, welche denselben Schmelzpunkt 124° und dieselbe Zusammensetzung hat:

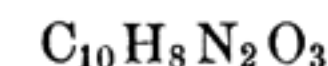
	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄
C	54.52	54.54 pCt.
H	3.91	3.63 »

Die so erhaltene Substanz giebt auch dasselbe Nitrosoderivat und das gleiche Reductionsproduct wie der ursprüngliche Körper, so dass es schwer ist zu entscheiden, ob wirklich verschiedene Körper vorliegen.

Mit Kaliumpermanganat oxydirt liefert die anhydridartige Verbindung, je nach den Bedingungen, Piperonylsäure oder andere Substanzen, die ich seiner Zeit näher beschreiben werde.

Am eingehendsten habe ich bisher die Reductionsproducte untersucht; dieselben sind je nach den angewandten Reductionsmitteln und den eingehaltenen Bedingungen sehr verschieden.

Zinn und Salzsäure reducirt die Verbindung zu einer sauerstoffärmeren Substanz, die auch durch Einwirkung von Schwefelphosphor erhältlich ist. Aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen Nadeln, welche bei 86° schmelzen und nach der Formel:



zusammengesetzt sind:

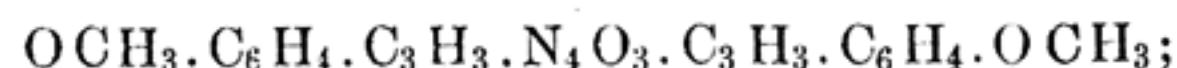
¹⁾ Ich beabsichtige jedoch diese Reaction auch auf andere ähnlich gebaute Körper anzuwenden.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃
C	58.85	58.82 pCt.
H	4.30	3.92 »
N	13.84	13.72 »

Diese Formel, welche durch die nachstehende in Benzollösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigt wird,

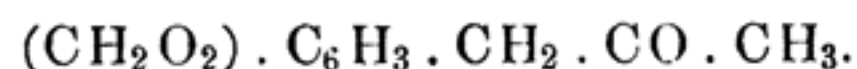
Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃
2.870	0.715	197	204

entspricht nicht jener, die seiner Zeit Tönnies für das in ähnlicher Weise aus Anethol erhaltene Product aufgestellt hat:



es ist jedoch kaum zu bezweifeln, dass dieser Chemiker keine reine Verbindung in Händen gehabt hat.

Von besonderem Interesse sind indessen namentlich die Reducionsproducte der anhydridartigen Verbindung, welche bei Anwendung von Zink und Essigsäure gebildet werden. Arbeitet man mit einem Ueberschusse der letzteren, so tritt sämmtlicher Stickstoff aus, und man erhält einen ketonartigen Körper, wahrscheinlich folgender Constitution:



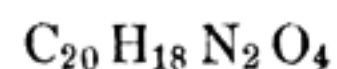
Derselbe bildet weisse, bei 38° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ O ₁₀ H ₃
C	67.67	67.41 pCt.
H	5.85	5.62 »

Mit Phenylhydrazin behandelt giebt er ein bei 97° schmelzendes Hydrazon der nachstehenden Zusammensetzung:

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ (N.NHC ₆ H ₅).		
	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂
N	10.67	10.44 pCt.

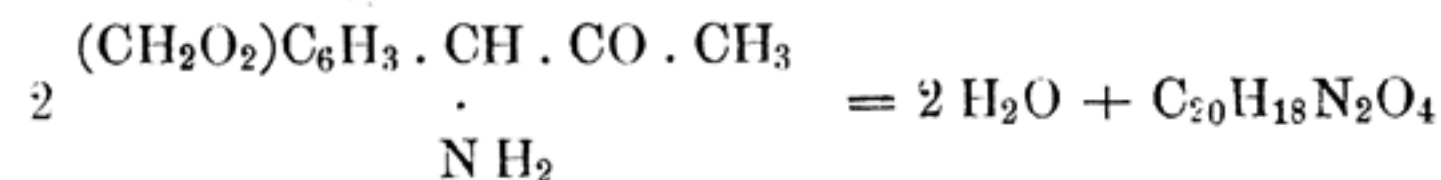
Dieses Keton ist aber nicht das einzige Product, welches unter diesen Bedingungen entsteht, ich konnte auch eines anderen Körpers habhaft werden, welchem die verwickeltere Formel:



zukommt.

	Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₄
C	68.48	68.57 pCt.
H	4.94	5.14 »
N	8.19	8.00 »

Dieser Körper könnte als Condensationsproduct zweier Molekeln der einfachen Ketonbase

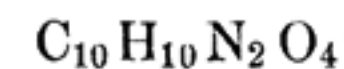


aufgefasst werden, und wäre in diesem Falle als ein hydrirtes Pyrazinderivat zu betrachten. Die Formel wurde durch eine in Benzollösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigt.

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₄
1.864	0.248	368	350

Es ist eine schwache Base, die aus Alkohol in weissen, bei 180° schmelzenden Nadeln auftritt. Schwefelsäure löst es mit tief blauvioletter Farbe.

Bei sehr vorsichtiger Reduction des vielfach erwähnten anhydridartigen Körpers habe ich ferner eine Substanz erkalten können, die um zwei Wasserstoffatome reicher als der Ausgangskörper ist. Da diese Verbindung zur Aufklärung der Constitution des letzteren am meisten beigetragen hat, so möchte ich auch in dieser, sehr kurzgefassten Mittheilung ¹⁾ das von mir befolgte Verfahren näher beschreiben. 3 g des zu reducirenden Körpers wurden in 40 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und in die Lösung 5 g Zinkstaub und tropfenweise 1.5 g mit etwas Alkohol verdünntem Eisessig eingetragen. Die von ungelöstem Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende halbweiche Masse mit sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei sie erstarrt. Die neue Verbindung lässt sich leicht aus Benzol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisiren und bildet farblose Prismen, die bei 159° schmelzen und mit der Formel:



übereinstimmende Zahlen liefern.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄
C	54.47	54.05 pCt.
H	4.89	4.51 »
N	12.67	12.61 »

Sie löst sich leicht in Alkalien und wird von Kohlensäure wieder ausgefällt. Mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein in glänzenden Schüppchen krystallisirendes, bei 138° schmelzendes Diacetat.

¹⁾ Die ausführliche Beschreibung der in dieser Abhandlung nur kurz angedeuteten Versuche wird demnächst in der »Gazzetta chimica« erscheinen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄ (CO CH ₃) ₂
C	54.79	54.90 pCt.
H	4.89	4.57 »
N	9.57	9.16 »

Das eben beschriebene Reductionsproduct lässt sich durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in verdünnter alkalischer Lösung in den ursprünglichen Körper leicht zurückverwandeln.

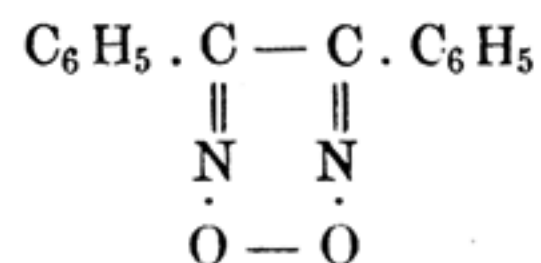
	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄
C	54.80	54.54 pCt.
H	3.92	3.63 »

Die Constitution des letzteren wird in Folge dieser Versuche sofort klar, wenn man annimmt, das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Isosafrol, neben dem Nitrosit, auch ein Dioximhyperoxyd gebildet wird.

Es wäre nämlich dann die mit Zink und Essigsäure daraus entstehende Verbindung eines der entsprechenden Dioxime. Während aber die Verwandlung der Dioxime in die Hyperoxyde eine öfters beobachtete Erscheinung ist¹⁾, konnte man aus den letzteren die ursprünglichen Dioxime bisher nicht erhalten²⁾.

Zur sicheren Beweisführung war es daher nöthig, das von mir verwendete Reductionsverfahren bei bekannten Dioximhyperoxyden zu prüfen. Unter meiner Voraussetzung müssten auf diesem Wege die Dioxime regenerirt werden.

Als Beispiel habe ich das aus dem α -Benzildioxim erhaltene Hyperoxyd.



gewählt und es in fast quantitativer Ausbeute in die von K. Auwers und V. Meyer³⁾ als γ -Benzildioxim beschriebene Verbindung übergeführt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂
N	11.97	11.77 pCt.

Die Reduction, welche unter anderen Bedingungen bisher nicht das gewünschte Resultat geliefert hat, lässt sich, wie man sieht, bei

¹⁾ Scholl, diese Berichte XXIII, 3490.

²⁾ Siehe unter anderem namentlich K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXI, 806; R. Koreff, diese Berichte XIX, 183; A. F. Hollemann, diese Berichte XXI, 2835.

³⁾ Diese Berichte XXII, 705.

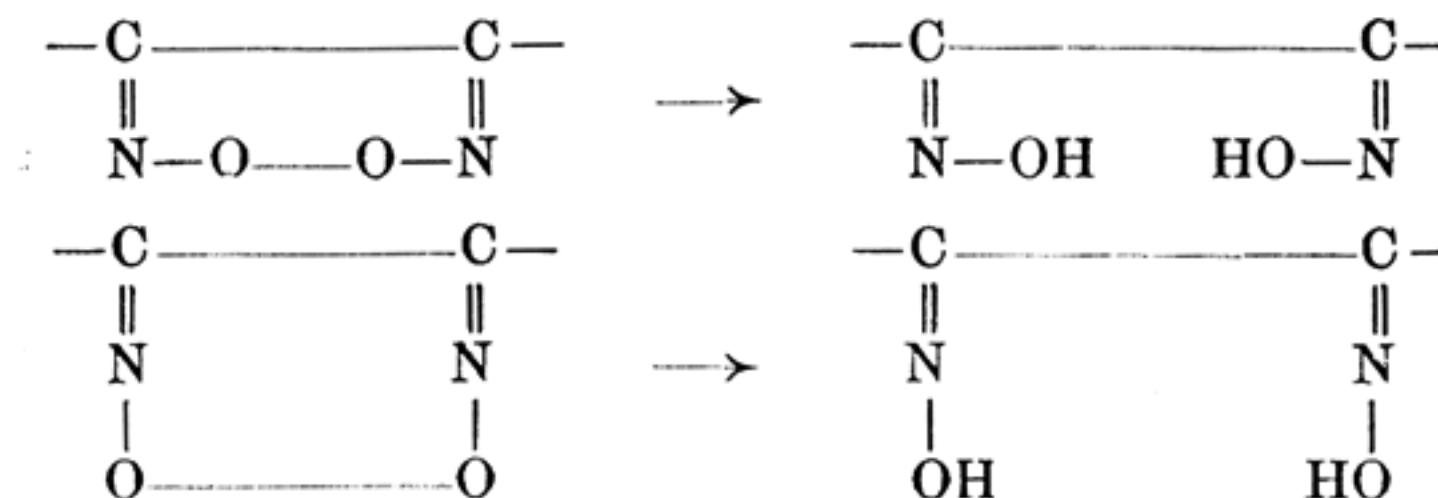
Anwendung der berechneten Menge Essigsäure ohne Schwierigkeit ausführen und wird, wie ich hoffe und zu prüfen beabsichtige, bei vielen Dioximhyperoxyden verwerthbar sein.

Es ist ferner bemerkenswerth, dass auf diesem Wege die beiden beständigeren Benzildioxime in die unbeständigste Form übergeführt werden können:



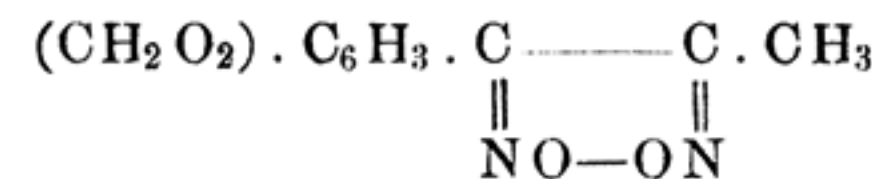
welche bisher nur aus einem der Monoxime erhalten wurde.

Bei der Reduction des Hyperoxyds wird also offenbar die Configuration der Verbindung nicht beeinflusst und behalten daher die Sauerstoffatome dieselbe Lage, die sie im Hyperoxyde inne hatten, in dem daraus hervorgehenden Dioxim bei. Diese Verwandlung steht sowohl mit der Hypothese von Hantzsch und Werner, als mit jener von Victor Meyer in bestem Einklange:

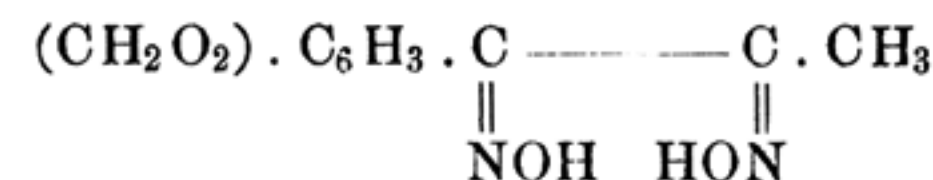


und wird beim Studium der stereoisomeren Oxime mit Vortheil Verwendung finden. Ich beabsichtige ferner, mich dieser Reaction als Hilfsmittel zur Aufklärung der Constitution einiger Verbindungen, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Körper entstehen (Eulyt), zu bedienen.

Nach dem Vorstehenden dürfte also die aus Isosafrol erhaltene anhydridartige Verbindung der Formel C₁₀H₈N₂O₄ als Hyperoxyd eines Dioxims aufzufassen sein, und käme ihr folglich die folgende Constitution:

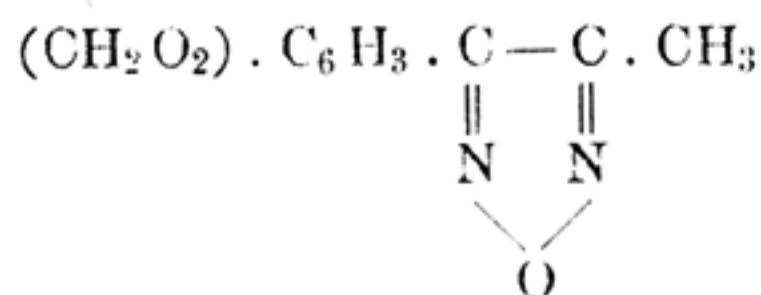


zu. Durch Reduction mit Zink und Essigsäure geht sie in das Dioxim

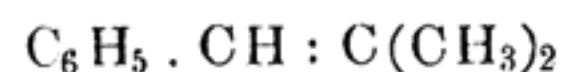


über, welchem, nach der Analogie mit dem entsprechenden Benzil-derivat, die durch obige Formel angedeutete Configuration zukommen könnte.

Die obenerwähnte, durch Zinn und Salzsäure oder durch Schwefelphosphor erhaltene Verbindung wird wahrscheinlich ein Furazan (Azo xazol) darstellen:



Auf diese Weise lässt sich auch begreifen, dass das Isobutenylbenzol der Constitution:



durch Behandlung mit salpetriger Säure nur das Nitrosit aber kein Dioximhyperoxyd zu liefern im Stande ist. Das erstere ist leicht erhältlich und bildet weisse bei 112° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃
N	13.42	13.46 pCt.

Zum Schluss möchte ich noch anführen, dass ich das Dioximhyperoxyd des Isosafrols durch Behandlung mit alkoholischem Kali in eine isomere Verbindung übergeführt habe, welche dem in ähnlicher Weise von Tönnies aus Anethol erhaltenen Körper entspricht. Sie bildet mikroskopische Nadeln, welche bei 185° unter Zersetzung schmelzen und nach der Formel:



zusammengesetzt sind.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄
C	54.85	54.54 pCt.
H	3.76	3.63 »
N	12.72	12.72 »

Entgegen den Beobachtungen von Tönnies löst sich die von mir erhaltene Verbindung nur in den ätzenden, nicht aber in den kohlsauren Alkalien und kann aus ihrer alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt werden. Sie addirt weder in chloroformischer noch in Essigsäurelösung Brom und giebt durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein bei 129° schmelzendes Monoacetat:

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₄ (COCH ₃)
C	54.94	54.96 pCt.
H	3.98	3.82 »

an dem ich auch die Moleculargrösse der Verbindung bestätigen konnte. Die Bestimmung wurde in Eisessiglösung ausgeführt.

Moleculargewicht

Concentration	Erniedrigung	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅
1.003	0.155	252	262

Mit Benzoylchlorid liefert sie ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 146° schmelzendes Benzoylderivat:

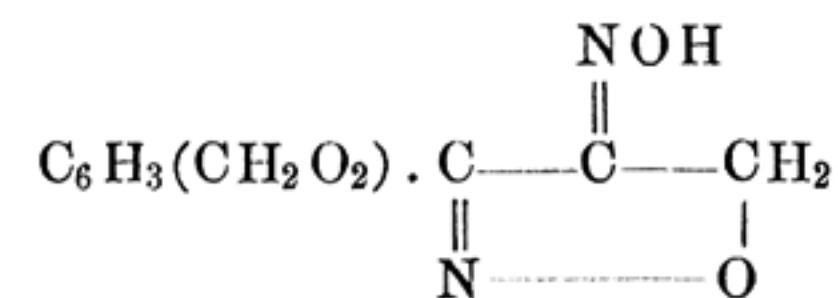
	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₄ (COC ₆ H ₅)
C	62.87	62.96 pCt.
H	4.10	3.71 »
N	8.81	8.64 »

Sie enthält somit eine Hydroxylgruppe; da sie ferner bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Piperonylsäure und Piperonylcarbonsäure auch das Nitril der ersteren giebt:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₅ NO ₂
C	65.21	65.30 pCt.
H	3.69	3.40 »

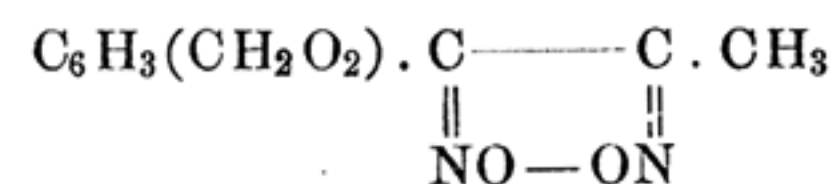
so ist sicher das mit dem Benzoylrest verbundene Kohlenstoffatom auch an Stickstoff gebunden.

Wenn man allen diesen Thatachen Rechnung trägt, so erscheint die Annahme einer Oximidogruppe in der isomeren Verbindung statthaft und käme für ihre Constitution zunächst etwa die folgende Formel:

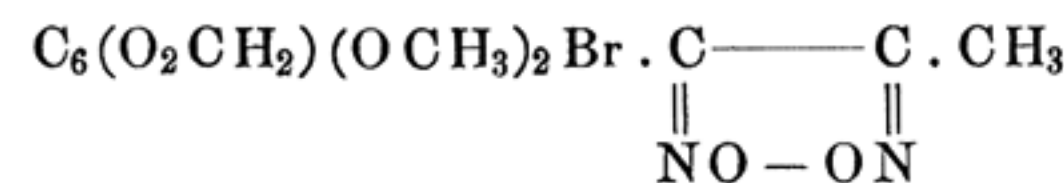


in Betracht.

Dass bei der Verwandlung des Dioximhyperoxydes,



in den beschriebenen Körper der aromatische Kern unbetheiligt bleibt, beweist am besten das Verhalten des Dioximhyperoxyds des Bromisapiols,



welches sich ebenfalls in ein entsprechendes Isomeres durch alkoholisches Kali umlagert, trotzdem es keine Benzolwasserstoffe mehr enthält.

Durch ein vergleichendes Studium des Verhaltens der bekannteren Dioximhyperoxyde gegen alkoholisches Kali hoffe ich auch diese Frage ihrer Lösung entgegen zu bringen.

Bologna. Chem. Laborat. der Universität, den 12. Juni 1892.