

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

(Eingegangen am 20. October.)

Vor mehreren Jahren habe ich einige kurze Notizen veröffentlicht über die Einwirkung von salpetriger Säure und von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe¹⁾), wurde jedoch durch längere Krankheit verhindert, diese Reaction weiter zu verfolgen. Nachdem ich das unterbrochene Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen habe, veranlasst mich die Publikation Wallachs²⁾), der die von mir entdeckte Reaction auf das Terpinen ausgedehnt hat, zur Veröffentlichung der bis jetzt gewonnenen Resultate, die in kürzester Zeit an anderem Orte ausführlich beschrieben werden sollen.

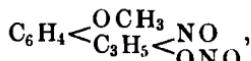
Das Additionsproduct von Anethol und salpetriger Säure:



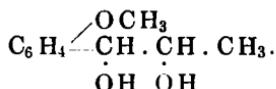
ist in den früheren Mittheilungen schon beschrieben worden. Dasselbe geht bei vorsichtiger Reduction in eine Basis, das Oxyamidohydroanethol, über von der Zusammensetzung:



und ich habe daraus schon früher auf die folgende Constitution des Additionsproductes geschlossen:



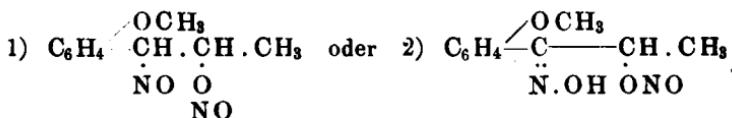
weil bei der Reduction die Nitroso- in die Amingruppe, und der Salpetrigsäurerest in die Hydroxylgruppe verwandelt werden. Ich bemerke schon jetzt, dass das Resultat der Reduction das einzig sichere Kriterium der Existenz der Salpetrigsäureäthergruppe bildet, weil sowohl das Additionsproduct von Anethol wie von Styrol mit der grössten Leichtigkeit molekulare Umlagerungen eingeht und daher aus den neu entstandenen Verbindungen nicht immer ein Rückschluss auf die Structur der Ausgangsverbindung gezogen werden kann. Behandelt man die soeben erwähnte Basis mit salpetriger Säure, so entsteht der schön krystallisirende Alkohol, das Dioxyhydroanethol:



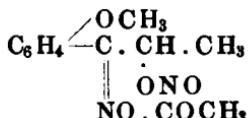
¹⁾ Diese Berichte XI, 1511; XII, 169; XII, 1845.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 288.

Es gelang mir sodann, wie weiter unten ausgeführt wird, die relative Stellung der Stickstoffoxyde zu bestimmen und kommt danach dem Additionsproduct die folgende Formel zu:

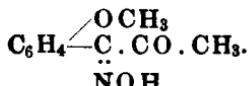


Zur Zeit meiner früheren Mittheilungen waren die Isonitrosoverbindungen noch nicht bekannt und ich benutzte deshalb die erstere Formel. Es hat sich jedoch gezeigt, dass in den fraglichen Verbindungen die Isonitrosogruppe vorhanden ist und somit die zweite Formel angenommen werden muss. Uebergiesst man nämlich das Additionsproduct mit Acetylchlorid, so entwickelt sich sofort Salzsäure und es entsteht das Acetat:

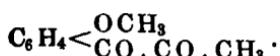


Diese Reaction ist charakteristisch für die Isonitrosoverbindungen. Noch mehr dafür spricht die Zersetzung eines weiter unten beschriebenen Derivates durch siedende Salzsäure. Dasselbe liefert dabei fast glatt Anissäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{CN} \end{array}$, während der Rest der Seitenkette abgespalten wird. Diese von Victor Meyer entdeckte Zersetzung der Isonitrosoverbindungen durch Salzsäure ist ein vollgütiger Beweis sowohl der Existenz wie auch der Stellung der Isonitrosogruppe in der Anetholverbindung.

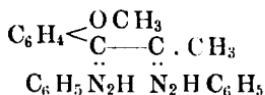
Ich habe versucht, das oben erwähnte Acetat im luftleeren Raum zu destilliren. Es erleidet dabei Zersetzung. Unter Gasentwicklung spaltet sich Essigsäure ab und es destilliert ein zu prächtigen gelben Nadeln erstarrendes Oel; die Analyse ergab die Zusammensetzung:



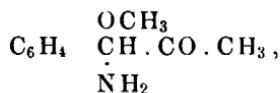
Von siedender Salzsäure wird die neue Verbindung leicht zerstetzt. Es spaltet sich Hydroxylamin ab, das nach dem Verdunsten der Destillationsflüssigkeit zurückbleibt, mit den Salzsäuredämpfen destilliert ein gelbes Oel schwerer als Wasser von der Zusammensetzung:



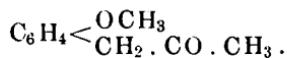
Dasselbe giebt mit Phenylhydrazin ein prächtig krystallisirendes Condensationsproduct:



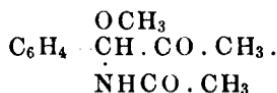
Reducirt man das beschriebene Isonitrosoketon, so entstehen zwei Verbindungen: eine Ketonbase von der Formel



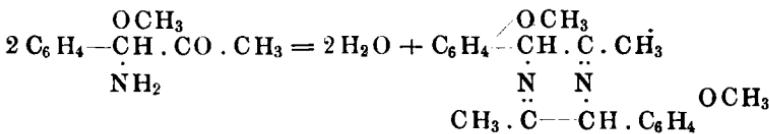
so dann aus dieser Ketonbase durch Abspaltung von Ammoniak das Keton,



Letzteres ist ein Oel von angenehmen Geruch und siedet bei 264°, mit Phenylhydrazin bildet es ein öliges Condensationsproduct. Gleichfalls liefert die Ketonbasis ein Condensationsproduct mit Phenylhydrazin. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetat:

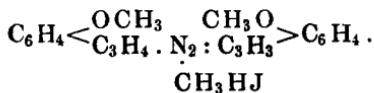


Versucht man die Ketonbasis aus ihrer salzauren Lösung durch Kalilauge abzuscheiden, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, enthält also die wasserlösliche freie Basis, bald aber trübt sie sich, sofort beim Erhitzen, und scheidet eine Condensationsbasis ab die durch Wasserverlust entstanden ist nach der Gleichung:



Die Dampfdichtebestimmung sowie die Analyse des Platinsalzes entsprechen der gegebenen verdoppelten Formel.

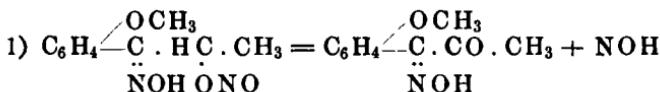
Die neue Basis wird weder durch Essigsäureanhydrid noch durch salpetrige Säure verändert, entspricht also den Anforderungen an eine tertiäre Basis. Jodmethyl wirkt jedoch bei 100° ein und erzeugt eine monomethylirte Basis deren prächtig krystallisirendes jodwasserstoffsaures Salz die Zusammensetzung zeigt:



Beim Erhitzen spaltet sich dasselbe wieder glatt in Jodmethyl und in die ursprüngliche Basis; durch Natronlauge wird jedoch die monomethylirte Basis als schön scharlachrothes Pulver gefällt, das mit

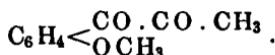
Salzsäure und Platinchlorid prächtig krystallisirende Salze bildet. Bekanntlich ist die Bildung methylirter Basen aus tertiären Basen und Jodmethyl schon öfter beobachtet, ich erinnere an die Bildung des Methyllepidons aus dem tertiären Oxylepidin¹), sowie an die Bildung des Antipyrins aus Phenylmethylpyrazolon²).

Die angegebenen Daten mögen genügen um die Constitution des Isonitrosoketons zu beweisen. Dieser schöne Körper entsteht auch in glatter Weise wenn man das Ausgangsproduct mit alkoholischer Kalilauge übergiesst. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Stickstoffoxydul, auf Zusatz von Wasser erhält man eine klare Lösung aus welcher durch Salzsäure das Isonitrosoketon gefällt wird:

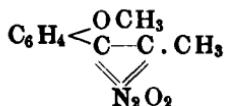


wie schon aus dieser Bereitungsweise hervorgeht ist dasselbe löslich in Alkalien. Wässrige Kalilauge zersetzt das Additionsproduct in ganz anderer Weise, wie später beschrieben werden soll.

Die molekulare Umlagerung der Salpetrigsäureäthergruppe in Stickoxydul und in die Ketongruppe vollzieht sich auch bei vielen anderen Reactionen. Uebergiesst man das Additionsproduct mit Salzsäure oder mit mässig verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxydul und es hinterbleiben Ketonverbindungen, welche mit Phenylhydrazin prächtig krystallisirende Verbindungen bilden. Salzsäure liefert hierbei schliesslich das Keton:



Die Umlagerungsfähigkeit des Additionsproductes ist eine so grosse, dass dieselbe schon beim Erhitzen mit Alkohol und mit Wasser eintritt. Im ersteren Falle löst sich das Additionsproduct auf und es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols ein neues krystallinisches Umlagerungsproduct von derselben Zusammensetzung wie das Ausgangsproduct. Dasselbe ist leicht löslich in Alkalien, scheidet man es aus dieser Lösung durch Säuren ab, so verliert es ein Molekül Wasser und geht in eine schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung



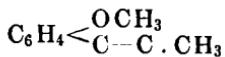
über. Dieselbe entsteht auch direct aus dem Additionsproduct durch

¹) Ann. Chem. Pharm. 236, 104.

²) Ann. Chem. Pharm. 238, 208.

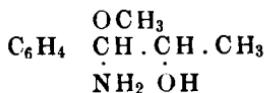
Kochen mit Wasser. Wässrige Kalilauge wirkt wie Alkohol und erzeugt das Umlagerungsproduct. Diese Körper sind schon früher kurz beschrieben worden¹⁾.

Das durch Wasserabspaltung entstandene Product:

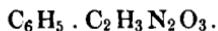


erfährt durch alkoholisches Kali wiederum eine molekulare Umlagerung²⁾, die neu entstandene Verbindung wird durch Salzsäure zersetzt. Es entsteht glatt Anissäurenitril wie schon anfangs erwähnt worden ist.

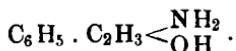
Aus diesen Mittheilungen ersieht man die Berechtigung meiner oben gemachten Angabe, dass für die Existenz der Salpetrigsäureäthergruppe in dem Additionsproduct die durch Reduction desselben erhaltenen Basis



das einzig sichere Kriterium bildet. Ganz ähnlich wie das Additionsproduct des Anethols verhält sich das Additionsproduct des Styrols:



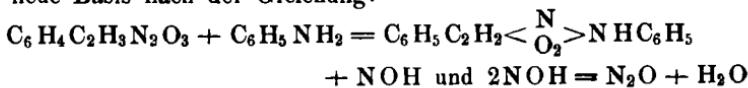
Auch dieses bildet bei der Reduction eine Basis von der Form:



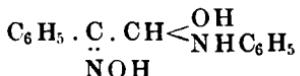
Beim Uebergießen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Schwefelsäure entweicht Stickoxydul und es entstehen Umlagerungsproducte, mit Schwefelsäure z. B. Phenylnitroäthylen:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2 + \text{NOH}$ und $2\text{NOH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, doch will ich bemerken, dass mir die Constitution des sogenannten Phenylnitroäthylen noch nicht sicher festgestellt erscheint.

Uebergiesst man das Styroladditionsproduct mit Anilin, so entwickelt sich gleichfalls stürmisch Stickstoffoxydul und es entsteht eine neue Basis nach der Gleichung:



dieselbe besitzt wahrscheinlich die Constitution:



da sie einerseits löslich in Alkalien ist, andererseits ein Nitrosoderivat

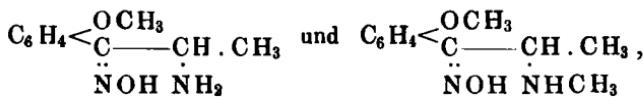
¹⁾ Diese Berichte XIII, 1845.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1844.

liefert. Mit Salzsäure spaltet sie sich in Bittermandelöl, Benzonitril und Anilin. Aehnlich wie mit Anilin verläuft die Reaction mit Ammoniak und Methylamin. Es ist dies ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Styrol- und Anetholadditionsproduct. Uebergiesst man letzteres mit Ammoniak und Methylamin, so findet reichliche Stickstoffoxydulentwickelung statt und das Hauptproduct der Reaction ist das Keton:



In geringer Menge bilden sich Basen von der Zusammensetzung:



welche also analog constituit sind den von Wallach kürzlich beschriebenen Nitrolaminen, erhalten aus Terpinenisonitrosonitrit und primären Aminen.¹⁾

Die beschriebenen Reactionen sind ein kleiner Theil einer vor mehreren Jahren in Genf durchgeführten Arbeit, bei deren Ausführung ich mich der Hülfe meines Freundes, Hrn. Dr. Emil Werner²⁾), zu erfreuen hatte, dessen Anteil bei der ausführlichen Beschreibung näher berücksichtigt werden wird. Nach mehrjähriger Unterbrechung habe ich das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen und sehe mich zu der vorliegenden kurzen Publication veranlasst, da Wallach, wie oben erwähnt, die von mir entdeckte Reaction auf das Terpinen angewandt und dasselbe damit als ein Benzolderivat mit ungesättigter Seitenkette gekennzeichnet hat. Die weitere Untersuchung der Reactionen der »Isonitrosonitrit«-Gruppe möchte ich mir jedoch hierdurch vorbehalten und erwähne dies speciell desshalb, weil ein Theil meiner Arbeiten Wallach unbekannt geblieben zu sein scheint. Zum Beweise führe ich folgende Stelle aus Wallach's Abhandlung an:

»Schliesslich sei noch aufmerksam gemacht, dass die Verbindungen, welche Nitrosite bilden, auch mit Nitrosylchlorid sich vereinigen werden zu Substanzen, welche an Stelle der O NO-Gruppe Chlor enthalten u. s. w.«

Diese Reaction ist vor längerer Zeit von mir ausgeführt worden³⁾, und ebenso hat Tilden ein Additionsproduct von Nitrosylchlorid zu Terpinen dargestellt und in verschiedenen Abhandlungen beschrieben.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 316.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Bern 1884.

³⁾ Diese Berichte XII, 169. Ich gedenke dieselbe gleichfalls wieder aufzunehmen.