II. Über das Nitrosit des Terpinens;

von *Heinrich Wieland* und *Fritz Reindel*.

Durch die Arbeiten von Wallach¹⁾, Amenomija²⁾ und v. Auwers³⁾ ist mit ziemlicher Sicherheit festgestellt, daß das vorher als einheitlich angesehene *Terpinen* ein Gemisch von mehreren isomeren Dihydrocymolen darstellt, daß aber der Bestandteil, der N_2O_3 zu dem krystallisierten Nitrosit anlagert, das sogenannte *α -Terpinen*, als 1,3-Dihydrocymol von der Konstitution

aufzufassen ist.

Bei der Reduktion des Terpinennitrosits hat man *Carvenonoxim* und *Carvenon* erhalten; NO und NO₂ müssen daher an die Doppelbindung zwischen 1 und 2 angelagert sein. Terpinennitrosit ist viel beständiger als die anderen bisher beschriebenen Additionsprodukte von N_2O_3 an ungesättigte Körper. Es schmilzt ohne Zersetzung (bei 155°) und kann in Eisessig längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Seine Eigenschaften sind also verschieden von denen der bisher beschriebenen Nitrosite und Pseudonitrosite. Im Gegensatz zu diesen besitzt es auch die einfache Molekulargröße $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, was wir durch kryoskopische Bestimmung in Eisessig in Bestätigung des Befundes von W. Biltz⁴⁾ erneut fest-

¹⁾ Diese Annalen 356, 220 (1907); 362, 296 (1908); 374, 224 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2020, 2730 (1905).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2411, 4427 (1909).

⁴⁾ Dissertation Greifswald 1898.

gestellt haben. Es kann daher keine Bisnitrosogruppe im Terpinennitrosit enthalten sein, wie in den übrigen Verbindungen gleicher Zusammensetzung. Wir können uns Wallach¹⁾ nicht anschließen, wenn er trotz der vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen aus dem chemischen Verhalten entnimmt, daß die Verbindung bimolekular sei. Sie ist in Wirklichkeit monomolekular, und die Konstitutionsfrage muß auf dieser Grundlage erörtert werden.

Wie die Reduktion zu Carvenonoxim zeigt, befindet sich die Komponente NO in einer der Isonitroso- gruppe nahestehenden Bindungsart am Kohlenstoff- atom 2, wahrscheinlich nicht in dieser Form selbst, denn das Nitrosit ist in Alkalien nicht löslich. Für die Kom- ponente NO₂ nimmt Wallach Nitritbindung —C—ONO am Kohlenstoff 1 an, da sich Terpinennitrosit mit Aminen unter Abspaltung von HNO₂ zu sogenannten Nitrolaminen —C—C— umsetzt.³⁾ Analoge Körper entstehen aus den

petersäure verlieren.

Wenn die Auffassung von Wallach richtig wäre, so würde das Terpinennitrosit dem Typ der echten Nitrosite als halb molekulare Verbindung angehören, was aus den in der voranstehenden Abhandlung besprochenen Gründen (S. 73) wenig wahrscheinlich ist. Aus der Tatsache, daß die bisherigen Reduktionsversuche beim Terpinennitrosit stets zur Herausnahme von mindestens der einen stickstoffhaltigen Gruppe geführt haben, kann kein Schluß auf deren Bindungsart gezogen werden. Es ist ja an mehreren Beispielen gezeigt worden, daß notorische 1,2-Dinitrokörper auch bei mildester Reduktion eine Nitrogruppe verlieren. Ja, es ist im vorliegenden

¹⁾ Diese Annalen 356, 223 (1907).

^{*)} Diese Annalen 241, 315 (1887).

Fall sogar wenig wahrscheinlich, daß bei der Reduktion die Gruppe O—NO durch Wasserstoff ersetzt würde, da doch wohl der zugehörige Alkohol zu erwarten wäre.

Die Bindungsart des NO₂-Restes im Terpinennitrosit hat sich, unabhängig von allen derartigen Überlegungen, ganz scharf beweisen lassen durch die Methode der katalytischen Hydrierung. Das Nitrosit nimmt in Äther beim Schütteln mit Palladiumschwarz unter Wasserstoff ungefähr die für 6 Mol H₂ errechnete Menge des Gases auf. Gleichzeitig werden rund 25 Proz. des gesamten Stickstoffs als *Ammoniak* abgespalten. Daraus geht hervor, daß neben einer einwertigen Base ein *Diamin* entstanden sein muß, daß also in dem Nitrosit sowohl NO als NO₂ mit ihrem Stickstoff in direkter Bindung am Kohlenstoff stehen. Die Hydrierung verläuft durchaus nicht einheitlich, worauf schon die partielle Abspaltung von Ammoniak hindeutet. Es entsteht ein Basengemisch, das durch Destillation, selbst im Hochvakuum, nicht zu zerlegen ist. Jedoch ist es durch Benzoylierung möglich gewesen, daraus das *Diamin* in zwei gut charakterisierten und analysierten Derivaten herauszuholen, nämlich als Dibenzoylderivat (I) und als Chlorhydrat der monobenzoylierten Base (II).

Terpinennitrosit wird demnach teilweise zu 1,2-Diaminohexahydrocymol hydriert. Es ergibt sich daraus eindeutig die Haftung der NO_2 -Gruppe als Nitrogruppe und für das Nitrosit die Struktur (III), die, wie wir glauben, allen Eigenschaften des Stoffes gerecht wird. Um die Unlöslichkeit in Alkalien auszudrücken, ersetzen wir die Isonitrosogruppe durch den isomeren Komplex —C—NH , den der eine¹⁾ von uns schon in dem ver-

wandten, monomolekularen Nitrosochlorid des Dicyclopentadiens angenommen hat. Die tertiär gebundene Nitrogruppe hat im Terpinennitrosit halogenartigen Charakter (Bildung der Nitrolamine), wie er häufig in Erscheinung tritt. So fassen wir die merkwürdige, von Wallach²⁾ untersuchte Umsetzung mit alkoholischem Kali, bei der Nitrit entsteht, als intermolekulare Alkylierung auf und geben dem ebenfalls in Alkalien unlöslichen, benzoylembaren Reaktionsprodukt $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_3$ die Konstitution (IV).

Die von Amenomija³⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpinennitrosit dargestellte Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_3$ ist zweifellos 1,2,2-Trinitrotetrahydrocymol (V), entstanden durch die aus anderen Fällen⁴⁾ bekannt gewordene Umwandlung der Oximgruppe in $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$. Das Anilinderivat (VI) dürfte nach Art der Nitrolamine Wallachs daraus entstanden sein.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1494 (1906).

²⁾ Diese Annalen 350, 172 (1906).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2020 (1905).

⁴⁾ R. Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 3490 (1896).

Zum Schluß möchten wir die Vermutung äußern, daß auch das Amylennitrosit von J. Schmidt¹⁾, dem als einzigem noch die Konstitution eines wahren Nitrosits zugeschrieben wird, eine Nitrogruppe enthält, also zu den Pseudonitrositen zu zählen ist.

Versuche.

Das zur Untersuchung verwendete Terpinennitrosit war zum geringen Teil selbst dargestellt, der Hauptmenge nach von Schuchardt-Görlitz bezogen. Alle Präparate wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 153—154°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Reinheit.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	13,21	13,40

Die Ergebnisse der von W. Biltz²⁾ ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen wurden vollauf bestätigt.

Lösungsmittel: Eisessig.

0,1499 g in 15,62 g	ergaben eine Depression um	0,169°.
0,2541 g „ 15,62 g	„ „ „	„ 0,296°.
0,3443 g „ 15,62 g	„ „ „	„ 0,394°.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2N_2$	Gef.
Mol.-Gew.	212	221 214 218

Zum Unterschied von allen anderen bimolekularen nitrositartigen Verbindungen, die ja alle die Gruppe $-C-N_2O_2-C-$, die Bisnitrosogruppe enthalten, nimmt man beim Terpinennitrosit in keinem Falle auch nur vorübergehend das Auftreten von Färbungen wahr, wie

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2323 (1902).

²⁾ Dissertation Greifswald 1898.

sie für die Dissoziation der Bisnitrosogruppe charakteristisch sind. Terpinennitrosit ist gegen dissozierende Einflüsse fast völlig passiv. Wir haben 5 g davon $1\frac{1}{2}$ Stunden lang in Eisessig gekocht und hiernach den größten Teil der Substanz unverändert gefunden.

Die Hydrierung des Terpinennitrosits.

Es wurden jeweils 5 g reines Nitrosit, in 40 ccm Äther suspendiert, mit 0,5 g Palladiumschwarz unter Wasserstoff geschüttelt. In die verwendete Birne war seitlich ein Zuleitungsrohr eingeschmolzen, das eine bequeme Füllung des Apparates mit Wasserstoff gestattet und das bei der Hydrierung abgespaltene Ammoniak mühelos bestimmen ließ. Um NH_3 -Verlust durch Diffusion zu verhindern, war zwischen Birne und Wasserstoffbehälter ein kleines, mit n-Schwefelsäure beschicktes Waschröhrchen eingeschaltet. Zu Anfang wird der Wasserstoff sehr rasch aufgenommen, später verzögert sich der Verbrauch. Nach 12 Stunden ist die Hydrierung zum Stillstand gekommen. Vorher hat man das gebildete Ammoniak einmal durch Wasserstoff verdrängt und in n-Schwefelsäure übergeleitet. Nach Abschluß der Hydrierung ist dieses in ausgiebiger Weise geschehen. Der Wasserstoffverbrauch betrug rund 2800 ccm (für 6H_2 ber. 3 Liter). An Ammoniak wurden durch Titration im Mittel von 6 Versuchen 0,2 g bestimmt (für 1NH_3 ber. 0,4 g).

Aus der vom Palladium abfiltrierten, kaum gefärbten Ätherlösung, die mit dem Waschéther vereinigt wird, läßt sich durch Ausschütteln mit n-Salzsäure fast die gesamte Substanzmenge herausschütteln; ein kleiner neutraler Rückstand bleibt im Äther. Die durch starke Lauge aus der salzsauren Lösung freigemachten Basen konnten durch *fraktionierte Destillation* nicht getrennt werden. Selbst im Hochvakuum bei einem Druck von 1 mm ging um 100° nur ein kleiner Teil eines dicken farblosen Öls über, das begierig aus der Luft Kohlen-

dioxyd anzog und nach der Stickstoffbestimmung im wesentlichen wohl aus 2-Hexahydrocymylamin bestand, vermischt mit einem kleinen Anteil der zweiwertigen Base.

	Ber. für $C_{10}H_{21}N$	$C_{10}H_{21}N_2$	Gef.
N	9,04	16,49	10,97 10,78

Schon bei dieser Temperatur hatte sich der Rückstand zu einer bräunlichen, harzigen Masse zersetzt, eine Erscheinung, die auf die lockere Haftung der Amino-Gruppe in 1 zurückzuführen sein dürfte. Versuche, das Basengemisch mit Hilfe der *Goldsalze* und des *Pikrats* zu zerlegen, waren resultatlos. Goldchlorid wird von einem Teil des Produkts zu Metall reduziert. Günstiger verlief die *Benzoylierung*, die nach Schotten-Baumann mit einem Überschuß von Benzoylchlorid bei steter alkalischer Reaktion durchgeführt wurde. Das Benzoylierungsprodukt bildet ein braunes zähes Harz, das man nach häufigem Durchkneten mit Wasser mit wenig Äther anreibt. Ein kleiner Teil, der als farbloses Pulver ungelöst bleibt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 165° . Bei wiederholter Krystallisation steigt der Schmelzpunkt nicht höher.

3,450 mg	gaben	0,245 ccm	Stickgas bei 13° u. 708 mm Druck.
5,630 mg	„	0,3773 ccm	„ „ 14° u. 709 mm „

	Ber. für $C_{24}H_{30}O_2N_2$	Gef.
N	7,41	7,73 7,44

Die Analysen dieses Benzoylkörpers, der durch Alkalien zur Base verseift werden kann, lassen keinen Zweifel darüber, daß ihm ein Diamin zugrunde liegt. Das benzoylierte Monamin $C_{17}H_{25}ON$ enthält nur 5,4 Proz. N. Wir halten uns daher für berechtigt, in ihm das *Dibenzoyl-1,2-diaminohexahydrocymol* anzunehmen. Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Es wurde weiter versucht, die Basen auf Grund ihrer verschiedenen Basizität, durch fraktioniertes Ausschütteln der ursprünglichen Ätherlösung mit n-Salzsäure zu trennen. Dabei ließen sich in der Tat die

ersten Fraktionen an der stärkeren Diaminbase anreichern. Die einzelnen Ausschüttelungen wurden mit 4—5 ccm n-Salzsäure vorgenommen. Durch vorsichtige Benzoylierung der vereinigten Fraktionen I und II in ganz schwach alkalischer Lösung entstand hier ein körniges Benzoylierungsprodukt, das, im Vakuumexsiccator scharf getrocknet und dann mit Äther angerieben, in reichlicher Menge einen krystallinischen Rückstand hinterließ, der sich aus siedendem Alkohol leicht zu feinen, farblosen Nadeln umkrystallisieren ließ. Die Substanz, die mehrfach dargestellt wurde, schmilzt gegen 290° unter Braunfärbung. Sie ist ein salzsaures Salz. Denn die Lösung in warmem Wasser scheidet mit Alkalien eine ölige Base ab, die, in Äther aufgenommen, mit ätherischer oder wenig wäßriger Salzsäure die ursprüngliche Substanz zurückgibt. Aus der vollständigen Analyse geht eindeutig hervor, daß man es mit dem Chlorhydrat des monobenzoylierten Diamins zu tun hat.

5,652 mg gaben 13,624 CO₂ und 4,498 H₂O.
 5,622 mg „ 13,522 CO₂ „ 4,313 H₂O.
 5,633 mg „ 0,4704 ccm Stickgas bei 17° u. 717 mm Druck
 8,405 mg „ 3,898 AgCl.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₈ ON ₂ ·HCl	Gef.	
C	65,80	65,75	65,59
H	8,72	8,90	8,59
N	9,04	9,27	—
Cl	11,45	11,46	—

Aus einer nachfolgenden Fraktion haben wir durch Benzoylierung mit einem Überschuß an Benzoylchlorid in geringer Menge auch den oben beschriebenen Dibenzoylkörper noch erhalten, dessen Schmelzpunkt bis auf 163° (anstatt 165°) gebracht werden konnte.

4,392 mg gaben 0,2989 ccm Stickgas bei 16° u. 720 mm Druck.
 Ber. für C₂₄H₃₀O₂N₂
 N 7,41
 Gef. 7,68