

Ueber Nitrosate und Nitrosite sowie über
einige aus denselben darstellbare neue Ver-
bindungen;von *O. Wallach*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 24. Juli 1887.)

Gelegentlich einer Besprechung der Constitution der Terpene habe ich neulich erwähnt *), daß die Fähigkeit einiger derselben sich mit Oxyden des Stickstoffs zu gut krystallisirten Körpern zu verbinden, auf eine Fettseitenkette mit doppelter Kohlenstoffbindung schließen lasse. Andererseits zeigen die beiden bis jetzt bekannten wohl charakterisirten Verbindungen von Terpenen mit N_2O_3 , das „Terpinennitrit“ und das „Phellandrennitrit“ unter sich so große Verschiedenheiten, daß eine analoge Constitution beider Verbindungen wenig Wahrscheinliches für sich hat. Wenn man daher aus der Existenz jener Verbindungen Schlüsse auf die Constitution des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs ziehen will, so wird man zunächst genöthigt sein zu sehen, welches allgemeine Verhalten die Additionsproducte von N_2O_3 zu Kohlenwasserstoffen bekannter Constitution zeigen und wo eine Analogie in Bezug auf die Terpenderivate sich bemerklich macht.

Material, welches geeignet wäre nach dieser Richtung sichere Aufklärung zu geben, liegt nun nicht vor, denn nicht nur sind die Angaben über die Reactionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe gegenüber den Oxyden des Stickstoffs noch sehr lückenhaft: es sind auch die bekannten Verbindungen der Art bisher nur nach sehr einseitigen Methoden untersucht worden. Die Chemiker, welche sich mit dem Gegenstand

*) Diese Annalen **239**, 54.

beschäftigten, haben nämlich fast ausschließlich ihr Augenmerk auf die Gewinnung von *Reductionsproducten* und allenfalls von Spaltungsproducten jener Körper gerichtet, während über die *Umsetzungsfähigkeit* derselben mit einfachen Reagentien Versuche nicht vorliegen; aber grade solche versprechen einen Einblick in die Constitution der Verbindungen dieser Art zu eröffnen. Was letzteren Punkt anlangt, so drängt sich bei Durchsicht der bekannten Untersuchungen eine Reihe noch ganz ungelöster Fragen auf. Während man nämlich z. B. angegeben findet, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe einfachster Art, wie das Isobutylen und das Amylen den Bestandtheil N_2O_4 additionell aufnehmen, wird für das Phenylbutylen eine Verbindung mit N_2O_3 aufgeführt. Vermögen die ersteren Kohlenwasserstoffe nun auch N_2O_3 aufzunehmen oder letztere auch N_2O_4 ? Oder, wenn das nicht der Fall ist, was bedingt die Verschiedenheit des Verhaltens und in welcher Beziehung stehen jene Verbindungstypen zu einander?

Derartige Erwägungen sind es gewesen, welche den Anstoß zu der folgenden Untersuchung gegeben haben. Dieselbe ist noch lange nicht abgeschlossen. Die Anwendung der eben angedeuteten veränderten Untersuchungsmethode hat aber schon so weit Resultate geliefert und namentlich zur Auffindung einer so großen Anzahl neuer Verbindungen geführt, daß es wohl gerechtfertigt erscheint, die bisherigen Erfahrungen bereits zum Gegenstand einer Mittheilung zu machen, deren Inhalt sich kurz in Folgendem zusammenfassen läßt :

Die Anlagerung von N_2O_3 oder N_2O_4 zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen erfolgt nicht immer in demselben Sinne. Die eintretenden Verschiedenheiten sind, wie es scheint, weniger von den eingehaltenen Versuchsbedingungen als von der Structur der angewandten Verbindung abhängig. Als Repräsentant *einer* großen Gruppe von Verbindungen kann

das durch Addition von N_2O_4 zu Amylen entstehende Product dienen. Die Constitution desselben ist eine völlig andere als man bisher annahm. Die Verbindung ist weder ein Nitro-körper, noch ein Dinitrit $C_5H_{10}(ONO)_2$ von symmetrischer Structur, sondern enthält neben einer Nitratgruppe $-O(NO_2)$ eine Nitroso- beziehungsweise Isonitrosogruppe, so daß man dieselbe als *Nitrosonitrat* oder (abgekürzt) *Nitrosat* bezeichnen kann. Dieser Verbindung völlig analog constituirt sind einige Additionsproducte von Kohlenwasserstoffen zu N_2O_3 . Sie unterscheiden sich von jener nur dadurch, daß sie statt der Nitratgruppe die Nitritgruppe $-O(NO)$ enthalten und man darf sie also *Nitrosonitrite* oder *Nitrosite* benennen.

Sowohl die Nitrosate als auch die Nitrosite sind nun Körper von einer ganz *eminenten Reactionsfähigkeit*, mit der größten Leichtigkeit tauschen sie die Nitrat-, beziehungsweise Nitritgruppe gegen andere Bestandtheile aus. Bei der Umsetzung mit Basen z. B. entstehen Verbindungen, welche neben einer Isonitroso- (beziehungsweise Nitroso-)Gruppe das Radical NH_2 oder NHR , NR_2 im Molecul enthalten. Die auf diese Weise resultirenden Körper sind Basen, welche den von Tie mann beschriebenen *Amidoximen* *) $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NOH \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$ an die Seite zu stellen sind und zu diesen in derselben Beziehung stehen, wie etwa das Oxyäthylamin zum Aldehydammoniak, d. h. sie tragen dieselben Substituenten an *verschiedenen* Kohlenstoffatomen, welche in den Amidoximen an *ein* Kohlenstoffatom gekettet sind. Im Unterschied zu letzteren will ich jene, meist durch ganz hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Basenreihe *Nitrolamine* nennen.

Ebensogut wie mit Basen lassen sich nun Nitrosate und Nitrosite aber auch mit Cyankalium, mit Alkoholaten, mit

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 126, 1685, 2746; **18**, 1060 ff., 2482; **19**, 1475 ff., 1668 ff.

Acetessigester u. s. f. in Reaction bringen und die so entstehenden Verbindungen sind gleichfalls meist gut charakterisirt.

Auf die Eigenschaften und Beziehungen dieser Körper, auf eine nähere Begründung des über ihre Constitution eben Gesagten, so wie auf die Verschiedenheit, welche die Nitrosate und Nitrosite in ihrem Verhalten gegenüber anderen *isomeren* Verbindungen zeigen, wird weiter unten eingegangen werden.

Amylen-Nitrosat.

Dafs sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe mit den Oxyden des Stickstoffs zu verbinden vermögen, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Für das Amylen speciell ist bereits 1860 von Guthrie der Nachweis geführt worden *), dafs dieser Kohlenwasserstoff sich mit N_2O_4 zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt. Guthrie erhielt die Verbindung $C_5H_{10}N_2O_4$ zuerst bei der Behandlung von Amylen mit Salpetersäure; später giebt er als Bereitungsverfahren für dieselbe an, man solle durch Erhitzen von wasserfreiem Bleinitrat dargestelltes N_2O_4 in stark abgekühltes Amylen leiten.

Beide Methoden sind nicht empfehlenswerth, wenn es sich um die Darstellung gröfserer Mengen der Substanz handelt und ich möchte daher einige auf die Gewinnung derselben bezügliche Erfahrungen mittheilen.

Leitet man aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelte s. g. „salpetrige Säure“ in Amylen ein, so bemerkt man nach einiger Zeit die Bildung von Kryställchen, die aber nur in spärlicher Menge auftreten, wenn man das Gas unter Anwendung verdünnter Salpetersäure entwickelt, reichlicher

*) Diese Annalen **116**, 248; **119**, 84.

wenn man concentrirte Salpetersäure nimmt. Ebenso wenig bekommt man erwähnenswerthe Mengen eines krystallisirten Products, wenn man Amylen auf eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit schichtet und unter Umschütteln verdünnte Schwefelsäure zu der Masse träufelt. Mit anderen Worten es tritt Krystallbildung nur dann ein, wenn die mit dem Amylen in Berührung kommenden Gase reich an N_2O_4 sind *), während N_2O_3 keine *gut definirte* Verbindung mit C_5H_{10} zu liefern scheint. Wenn daher Tönnies das Amylen unter den Kohlenwasserstoffen aufführt **), welche sich mit N_2O_3 zu verbinden vermögen, so bedarf diese Angabe noch der Bestätigung; jedenfalls dürfte es, die Existenz einer Verbindung $C_5H_{10} \cdot N_2O_3$ vorausgesetzt, sehr schwer sein dieselbe von der stets gleichzeitig entstehenden $C_5H_{10} \cdot N_2O_4$ zu trennen.

Auch wenn man an Untersalpetersäure reiche Gase mit Amylen zusammenbringt muß man sehr sorgfältig bestimmte Versuchsbedingungen einhalten, um eine gute Ausbeute an Krystallen zu erzielen, andernfalls erhält man nur ölige, leicht zersetzliche Producte und das Amylen selbst wird z. Th. unter Entwicklung eines brennbaren Gases zerlegt. Am besten verfährt man folgendermaßen: 20 cbcm Amylen werden in 40 cbcm Eisessig gelöst; in die durch Eiswasser kalt gehaltene Lösung leitet man einen mäfsig starken Strom von Oxyden des Stickstoffs (aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure entwickelt) so lange ein, bis die anfangs blau gefärbte Flüssigkeit einen *Farbumschlag nach grün* zeigt. Man unterbricht nun sofort die Operation, stellt das Gefäß, in dem sich bereits während des Einleitens eine reichliche Krystallbildung bemerklich macht, einige Zeit in eine Kältemischung, um die Ausscheidung zu vervollständigen,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1642.

) Daselbst **11, 1512.

bringt die Krystalle dann auf einen Trichter und wäscht sie unter Absaugen der Flüssigkeit mit einer Wasserpumpe erst mit wenig Eisessig und dann mit Wasser aus.

Die abfiltrirte Flüssigkeit liefert, in kaltes Wasser gegossen, einen mit öligen Producten getränkten Krystallbrei, der in entsprechender Weise abgesaugt und gewaschen, eine zweite Ausbeute liefert. Die Gesamtausbeute an ganz farblosen, deutlich krystallinischem und ganz haltbarem Product beläuft sich bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf mehr als 50 pC. vom Gewicht des angewandten Amylens.

Dafs die Zusammensetzung des Präparats den Angaben Guthrie's entsprechend ist, wurde durch eine Analyse festgestellt :

0,2480 g gaben 0,8423 CO₂ = 0,09335 C und
0,1430 H₂O = 0,01592 H.

0,3286 g gaben 49,7 cbcm N bei 762,4 B. und 20° t = 17,33 pC. N.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄	Gefunden
C	37,01	37,64
H	6,18	6,42
N	17,33	17,33
O	39,48	—

Da das käufliche Amylen kein ganz einheitlicher Kohlenwasserstoff ist, so hat man im Auge zu behalten, dafs auch die daraus dargestellte Verbindung ein Gemenge sein kann. Wenn man das krystallinische aus Eisessig ausgeschiedene Rohproduct betrachtet, so giebt dasselbe allerdings kaum einen Anhalt, der diesen Verdacht stützen könnte. Krystallisirt man aber das Präparat aus Chloroform, oder besser aus wenig warmem und trockenem Benzol um, so bemerkt man neben würfelförmigen und octaëdrischen auch mehr nadelförmige Kryställchen. Die mit möglichster Sorgfalt von einander getrennten Krystallarten zeigten auch einen etwas verschiedenen Schmelzpunkt. Derjenige der Würfel liegt bei 96 bis 97°, der der Nadeln bei 89°. Der Umstand dafs die Substanz ein

wiederholtes Umkrystallisiren wenigstens bei hoher Lufttemperatur schlecht verträgt und dafs namentlich beim Stehen etwas verdünnter Lösungen Zersetzung unter Bildung nicht mehr krystallisirender Producte eintritt, hat bisher eine getrennte Untersuchung der beiden vorliegenden verschiedenen Modificationen vereitelt. Darauf zielende Versuche sollen im Winter wieder aufgegriffen werden. Für die zu beschreibenden Umsetzungen erwies sich eine solche Trennung vor der Hand auch nicht nöthig. Wenn man nämlich die Darstellung des Additionsproducts in der oben beschriebenen Weise leitet, so enthält dasselbe ganz überwiegend von dem höher schmelzenden Material und ausserdem krystallisiren die gleich zu besprechenden Umsetzungsproducte so ausgezeichnet, dafs sie sich sehr leicht von anhaftenden Beimengungen befreien lassen.

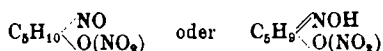
Was nun die Constitution der Verbindung $C_5H_{10}N_2O_4$ anbelangt, so ist sie früher wohl allgemein für eine Nitroverbindung gehalten worden, bis man, wesentlich durch die Arbeiten V. Meyer's, die Eigenschaften der Nitroverbindungen der Fettreihe näher kennen lernte, und da zudem die Angabe vorliegt, dafs die Verbindung $C_5H_{10}N_2O_4$ bei der Reduction keine Base, sondern nur Ammoniak liefert, so wurde sie nunmehr als Dinitrit $C_5H_{10}(ONO)_2$ aufgefaßt, also als Salpetrigsäureester des Amylenglycols.

Gegen die Richtigkeit dieser Auffassung sprechende That-sachen waren bisher auch nicht aufgefunden worden.

Zwar ist in neuerer Zeit S. Gabriel gelegentlich seiner interessanten Untersuchungen über die Additionsfähigkeit des Benzylidenphtalids zu N_2O_4 (auf welche ich weiter unten noch einmal zurückkommen werde) zu der Vermuthung geführt worden, es könnte das s. g. „Amylennitrit“ mit den von ihm beschriebenen Verbindungen analog zusammengesetzt sein,

also doch wenigstens eine Nitrogruppe enthalten *) und er hat daher eine Wiederholung der bis dahin resultatlos verlaufenen Reductionsversuche in Aussicht genommen **), es läßt sich jetzt aber mit Sicherheit voraussagen, daß (wenigstens bei Anwendung von Reductionsmitteln aus saurer Lösung) sich thatsächlich keine basischen Producte aus dem Körper $C_5H_{10}N_2O_4$ werden erzielen lassen.

Trotzdem ist derselbe *kein* Dinitrit. Den Beweis dafür liefern die nachfolgenden Versuche. Da dem Amylenderivat eine seltene Reactionsfähigkeit zukommt, gelingt es, dasselbe mit den verschiedensten Substanzen in Wechselwirkung zu bringen und zwar verlaufen die Umsetzungen derart, daß von dem in der Verbindung enthaltenen N_2O_4 -Rest ein *Salpetersäurerest* $O(NO_2)$ austritt, während eine NO -Gruppe dem kohlenstoffhaltigen Radical erhalten bleibt. Man hat also die Verbindung als *Nitrosat* (s. o.) aufzufassen, wobei es einstweilen unentschieden bleibt, ob in dem Molecul eine Nitroso-Gruppe oder eine Isonitrosogruppe anzunehmen, ob dasselbe also :



zu formuliren ist ***).

Der eine Umstand, daß das Nitrosat in Alkali ganz unlöslich ist, spricht für die erste Formel, der andere, daß dasselbe in einer Chloroformlösung unter lebhafter Salzsäureentwicklung mit Phosphorpentachlorid reagirt, sowie daß in mehreren directen Derivaten desselben unzweifelhaft die Isonitrosogruppe enthalten ist (s. u.), legt es nahe die zweite

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2437 Anmerk.

**) Daselbst 18, 2439.

***) Wo sich das Bedürfnis dazu herausstellt, könnte man diese beiden Verbindungsformen als *Nitrosate* und *Isonitrosate* in der Benennung bequem von einander unterscheiden.

Formel zu bevorzugen. Ich möchte die Frage einstweilen noch offen lassen und mich zunächst zu einer Besprechung der Umsetzungsproducte des Nitrosats wenden, von denen etwas eingehender bisher wesentlich die basischen, oben schon als *Nitrolamine* bezeichneten Körper untersucht worden sind.

Amylennitrolanilin.

Wenn man ein Gemisch von 8 g Amylennitrosat, 9 cbcm Anilin und 15 bis 20 cbcm Alkohol an aufsteigendem Kühler einige Augenblicke erwärmt, so erfolgt eine ziemlich stürmische Reaction, während welcher alles Nitrosat verschwindet. Gießt man nun die ganz klare, aber meist etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit noch warm in eine Schale aus und versetzt sie bis zu beginnender Trübung mit Wasser, so füllt sich nach kurzer Zeit das ganze Gefäß mit schönen Krystallen. Dieselben werden nach dem vollkommenen Erkalten der Masse durch Zusatz von noch mehr Wasser vollständig ausgefällt und durch Filtration von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Letztere hinterläßt beim Eindampfen fast reines Anilinnitrat, die in Wasser unlöslichen Krystalle aber bestehen aus einer Base, die man leicht entweder durch directes Umkrystallisiren aus heißem Alkohol reinigen kann oder dadurch, daß man eine *neutrale* Lösung des salzsauren Salzes (siehe unten) einige Minuten mit Thierkohle erwärmt, nach dem Filtriren die Base durch Ammoniak wieder fällt und sie dann umkrystallisirt.

Man erhält auf diese Weise farblose, gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 140 bis 141°. In Wasser ist die Verbindung nicht löslich, in verdünnten Säuren leicht löslich und auch löslich in heißer verdünnter Natronlauge. Von Aether und Chloroform wird sie schon in der Kälte, von Alkohol in der Wärme leicht aufgenommen.

0,1201 g gaben 0,3051 CO_2 = 0,08321 C,

0,0958 H_2O = 0,01064 H.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	68,70	69,28
H	8,35	8,86.

Das *Chlorhydrat* der Base ist in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in ausgezeichnet schönen, farblosen, wasserfreien Krystallen. Am bequemsten stellt man das Salz aus dem Rohproduct dar, welches man bei der Umsetzung des Nitrosats mit Anilin erhält. Die mit Wasser ausgefällte und getrocknete Base wird in Aether gelöst und Salzsäuregas in die Lösung eingeleitet. Es fällt ein Krystallmehl aus, das durch kleine Mengen eines anhaftenden Farbstoffs gewöhnlich fuchsinroth gefärbt ist. Ein Zusatz von Thierkohle beim Umkrystallisiren des gefärbten Salzes aus heissem Wasser genügt aber um die Verunreinigung zu entfernen.

0,1570 g gaben 0,0970 AgCl = 0,2399 Cl = 15,28 pC. Cl.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl	15,51	15,28.

Während die Zusammensetzung des Chlorhydrats den Beweis liefert, daß man es mit einer einsäurigen Base zu thun hat, zeigt der folgende Versuch, daß dieselbe noch am Stickstoff vertretbaren Wasserstoff enthält. Gießt man nämlich in eine saure Auflösung der Base eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit ein, so fällt sogleich ein krystallinisches Pulver aus, das aus einer *Nitrosoverbindung* besteht.

0,1452 g gaben 0,3145 CO_2 = 0,08577 C und

0,0950 H_2O = 0,01055 H.

0,2442 g „ 42 cbcm N bei 758,5 B. und 22,5° t = 19,39 pC. N.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	59,69	59,08
H	6,80	7,28
N	19,05	19,39.

Das Nitrosoanilid schmilzt bei 127 bis 128° und krystallisiert aus warmem Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen oder schwach gelblich gefärbten Prismen. In Wasser und in Säuren ist es unlöslich, von Natron- oder Kalilauge hingegen wird es *mit der größten Leichtigkeit aufgelöst* und aus der Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Kocht man die alkalische Lösung einige Zeit, so wird sie unter Stickstoffentwicklung zersetzt, während sich eine rothe harzige Masse (vermuthlich eine Azoverbindung) abscheidet, welche mit tief blaugrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich ist.

Wenn nach dem vorstehend Mitgetheilten noch Zweifel über die Natur der vorliegenden Base bestehen konnten, so wurden dieselben vollständig durch die folgenden Versuche gehoben.

Kocht man das Chlorhydrat der Base $C_{11}H_{16}N_2O$ längere Zeit mit Wasser, oder besser, ein bis zwei Stunden mit concentrirter Salzsäure und neutralisirt die Flüssigkeit dann wieder mit Ammoniak, so fällt nicht mehr die bei 140 bis 141° schmelzende Base aus, sondern ein *Oel*, das erst nach einiger Zeit zu einer spröden Krystallmasse erstarrt. Umkrystallisirt schmilzt dies Product, welches gleichfalls noch den Charakter einer *Base* besitzt, bei 61 bis 62°.

Die Analyse desselben ergab folgende Werthe :

1. 0,1575 g gaben 0,4316 CO_2 = 0,1177 C und
0,1234 H_2O = 0,0137 H.
2. 0,1048 g „ 0,2872 CO_2 = 0,0783 C.
3. 0,1534 g „ 0,4155 „ = 0,1133 C und
0,1216 H_2O = 0,01354 H.
4. 0,3426 g „ 25 chem N bei 760,6 B. und 21,5° t = 8,29 pC.N.

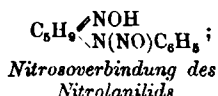
Berechnet für		Gefunden			
$C_{11}H_{15}NO$		1.	2.	3.	4.
C	74,54	74,73	74,74	73,87	—
H	8,49	8,72	—	8,83	—
N	7,93	—	—	—	8,29.

Es ergibt sich also aus den analytischen Daten, daß aus der bei 140 bis 141° schmelzenden Base beim Kochen mit Säure der Bestandtheil (NOH) aus und Sauerstoff an dessen Stelle eingetreten ist. Eine derartige Umsetzung liefern aber mit Leichtigkeit die Acetoxime und Ketoxime unter Bildung von *Hydroxylamin*. Hatte ein ähnlicher Vorgang hier stattgefunden, so mußte sich die Anwesenheit von Hydroxylamin in dem salzsauren Reactionsproduct auch nachweisen lassen. In der That reducirte dasselbe Fehling'sche Lösung mit großer Leichtigkeit. Es wurde außerdem die nach dem Ausfällen der bei 61° schmelzenden Base resultierende ammoniakalische Flüssigkeit nochmals mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockene gedampft und die Trockenmasse mit Alkohol extrahirt; es ging eine Verbindung von den Eigenschaften des Hydroxylaminchlorhydrats in Lösung.

Der vollgültige Beweis dafür, daß die bei 61 bis 62° schmelzende Base wirklich eine Ketonbase ist, konnte aber durch ihre Rückverwandlung in die bei 140 bis 141° schmelzende Base erbracht werden. Zu dem Zweck wurde die niedrig schmelzende *freie* Base $C_{11}H_{15}NO$ in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit unter Zusatz von überschüssigem reinem Hydroxylaminchlorhydrat im Wasserbad langsam zur Trockene gebracht *). Es hinterblieb eine *in Wasser völlig klar lösliche* Salzmasse, die nach dem Umkrystallisiren die Formen des oben beschriebenen Salzes ($C_{11}H_{16}N_2O \cdot HCl$) zeigte und aus der mit Ammoniak die bei 140 bis 141° schmelzende Base $C_{11}H_{16}N_2O$ ausfiel.

Den beschriebenen Verbindungen kommen mithin die Formeln zu :

*) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2787.



und diese kann man unter der (allerdings auf ihre Berechtigung noch näher zu untersuchenden) Voraussetzung, daß das Amylennitrosat ein Derivat des Trimethyläthylens (d. h. des Hauptbestandtheils des käuflichen Amylens) ist, weiter auflösen für das *Nitrolanilid* in $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ und für das *Ketoanilid* in $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$.

Diese neue Bildungsweise von Ketonbasen (und unter Anderen vielleicht auch Aldehydbasen) aus leicht zugänglichen Verbindungen darf wohl um so mehr Interesse beanspruchen, als derartige Körper noch wenig bekannt sind.

Das vorliegende Ketoanilid ist in heißem Wasser merklich löslich, sehr löslich in Alkohol und in Aether, das salzsaure Salz fällt aus der ätherischen Lösung mit Salzsäuregas ölförmig aus. Ebenso fällt eine ölige Nitrosoverbindung, wenn man eine Salzlösung der Base mit Natriumnitritlösung vermischt.

Das sonstige Verhalten der Substanz ist noch nicht näher studirt, ich habe mich vielmehr zunächst der Aufgabe zugewandt zu untersuchen, in wie weit sich mit den eben beschriebenen analoge Verbindungen herstellen lassen.

Amylennitrol-p-toluidin.

16 g Amylennitrosat werden mit 21 g p-Toluidin und etwa 30 ccm Alkohol ganz kurze Zeit erwärmt, bis die bald eintretende Reaction beendet ist. Die weitere Verarbeitung des Products erfolgt in derselben Weise, wie es für die eben beschriebene Verbindung angegeben wurde.

Das Amylennitrol-p-tolylamin krystallisirt aus Alkohol, in dem es in der Kälte nicht sehr löslich ist, in gut ausgebildeten, bei 111 bis 112° schmelzenden Krystallen. Durch

ein ganz besonderes Krystallisationsvermögen ist auch das Chlorhydrat und das Nitrat der Base ausgezeichnet. Beide Salze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Die Analyse der freien Base lieferte folgende Zahlen :

0,2842 g gaben 0,7302 CO_2 = 0,1991 C und

0,2308 H_2O = 0,0257 H.

0,3791 g „ 44,5 cbcm N bei 758,5 B. und 19,5° t = 13,43 pC. N.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	69,86	70,07
H	8,75	9,04
N	13,63	13,48.

Beim Zusatz von Natriumnitrit zu einer sauren Auflösung der Base fällt sofort eine *Nitrosoverbindung* aus, welche bei 147 bis 148° unter Gasentwicklung schmilzt und aus Alkohol gut umkrystallisirt werden kann. Auffallender Weise zeigt diese Verbindung nicht die leichte Löslichkeit in Natronlauge, welche für die homologe Anilinverbindung charakteristisch ist, beim Kochen mit ätzenden Alkalien tritt aber eine analoge Zersetzung ein.

Wird das Chlorhydrat des Amylennitrol-p-toluidins einige Zeit mit Salzsäure gekocht, so reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung und durch Ammoniak wird aus derselben ein langsam erstarrendes Oel gefällt.

Das neue Product löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 98° schmelzenden Krystallen.

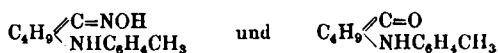
Eine Stickstoffbestimmung ergab :

0,3463 g lieferten 23,8 cbcm N bei 757,5 mm B. und 23,8° t = 7,68 pC. N.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$	Gefunden
N	7,85	7,68.

Es ist also auch in diesem Fall beim Kochen mit Salzsäure die Base $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ unter Hydroxylaminaustritt in

$C_{12}H_{17}NO$ verwandelt worden. Ebenso gelingt die Rückverwandlung der bei 98° schmelzenden Base in das ursprüngliche Toluidid wieder leicht. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung derselben mit salzsaurem Hydroxylamin entstand das salzsaure Salz der Base $C_{12}H_{18}N_2O$, aus welchem Ammoniak die bei 111° schmelzende Verbindung abschied. Beide Basen stehen also in dem Verhältniss von Oxim- zu Ketonverbindung und dürfen :



formulirt werden.

Amylennitrol-o-toluidin.

Die Verbindung entsteht unter Anwendung von 2 Mol. Orthotoluidin auf 1 Mol. Amylennitrosat unter Zusatz von etwas Alkohol ebenso leicht wie die Paraverbindung.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Base $C_{13}H_{18}N_2O$ schmilzt bei 115° ; ihr Nitrosoderivat $C_4H_9 \begin{array}{l} \diagup C(NO) \\ \diagdown N(NO)C_6H_4CH_3 \end{array}$ schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 149 bis 150° unter Zersetzung.

Das ebenfalls leicht in gut ausgebildeten Krystallen zu erhaltende Chlorhydrat des Amylennitrolorthotolylamins ist in Wasser löslicher als die Paraverbindung.

0,1910 g gaben 0,1140 AgCl = 0,02819 Cl.

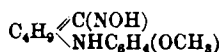
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{18}N_2O \cdot HCl$	
Cl	14,62	14,76.

Amylennitrol-o-anisidin.

Orthoanisidin, welches mir Dank der Freundlichkeit des Herrn Dr. Glaser gerade in einiger Menge zu Gebote stand, konnte unter denselben Bedingungen, wie sie bei der Verwendung der anderen aromatischen Basen eingehalten wurden, mit Amylennitrosat leicht in Reaction gebracht werden. Nach

Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct fällt ein allmählich erstarrendes Oel, welches zur Reinigung in seine Salzsäureverbindung verwandelt wurde. Die aus dieser durch Ammoniak in krystallinischer Form wieder abgeschiedene Base schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 138 bis 139°.

Ihr Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in derben Prismen. Die Analyse desselben zeigte, dafs auch dieser Verbindung die zu erwartende Zusammensetzung :



zukommt.

0,1490 g gaben 0,0808 AgCl = 0,01998 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$	
Cl	13,71	13,41.

Amylennitrolpiperidin.

Wasserfreies Piperidin wirkt auf Amylennitrosat beim Erwärmen mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Man bringt daher zweckmäfsig eine alkoholische oder wässerige (etwa 80 procentige) Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol. Nitrosat in einem geräumigen Kolben zusammen und erwärmt einige Augenblicke an aufsteigendem Kühler. Giefst man das Product nach eingetretener Reaction in viel kaltes Wasser, so fällt ein sehr bald erstarrendes Oel, das zur Reinigung nur einmal in Salzsäure gelöst, filtrirt und wieder mit Ammoniak ausgefällt wird. Man erhält so eine harte, körnige Krystallmasse, die sich in Alkohol und Aether leicht löst und aus letzteren Lösungsmitteln in ganz hervorragend schönen Krystallen herauskommt.

Die Analyse derselben ergab :

0,1418 g gaben 0,3404 CO_2 = 0,0928 C und

0,1422 H_2O = 0,0158 H.

0,2993 g gaben 41,5 cbcm N bei 745,5 mm B. und 20,5° t = 15,51 pC. N.

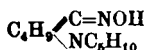
	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O$	Gefunden
C	65,17	65,47
H	10,89	11,14
N	15,25	15,51.

Die Base schmilzt bei 95 bis 96°, in Wasser und auch in Natronlauge ist sie nicht löslich, die Salze sind sehr leicht löslich. Das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base als Oel. Nach Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten Auflösung des Chlorhydrats entstehen nach einiger Zeit schöne Prismen des gleichfalls sehr löslichen *Platindoppelsalzes*.

0,4680 g gaben 0,1175 Pt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{20}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24,98	25,11.

Beim Kochen der Base $C_{10}H_{20}N_2O$ mit Salzsäure tritt eine Spaltung ein; das neben Hydroxylamin (durch seine reducirende Wirkung nachgewiesen) entstehende Product ist aber noch nicht untersucht worden. Man darf wohl aber annehmen, dafs trotz ihrer Unlöslichkeit in Natronlauge der Base die Formel :



zuzuschreiben ist, und dafs lediglich die Anwesenheit des stark basischen Piperidinradicals die Löslichkeit der Verbindung in Alkali herabdrückt.

Amylennitroldiäthylamin.

Die Verbindung wird unter Anwendung von Diäthylamin in ganz analoger Weise gewonnen, wie die vorige. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, bei 71 bis 72° schmelzenden Krystallblättern.

0,1310 g gaben 0,3006 CO_2 = 0,08198 C und

0,1423 H_2O = 0,0158 H.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	62,74	62,58
H	11,65	12,10.

Amylennitrolallylamin.

Beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Amylennitrosat, Allylamin und Alkohol tritt nach einiger Zeit eine lebhafte Reaction ein. Bei Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct scheidet sich in diesem Fall indessen nichts aus, da die entstandene Base in Wasser löslich ist. Dampft man aber die Flüssigkeit im Wasserbad unter wiederholtem Zusatz von Wasser (bis der Allylamingeruch völlig verschwunden ist) ein, so hinterbleibt eine dicke syrupartige Masse, aus der trockener Aether eine Base aufnimmt. Gasförmige Salzsäure fällt aus dieser ätherischen Lösung ein krystallinisches Salz, dessen Analyse darauf hindeutet, dafs die Base als ein Nitrolamin anzusprechen ist.

0,2530 g gaben 0,1885 AgCl = 0,04661 Cl.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl	18,41	18,52.

Ein gewisses Interesse verdient die *Isomerie des Amylennitrolallylamins mit dem Nitrosoconin*.

Amylennitrosat und Ammoniak.

Es versteht sich von selbst, dafs ebenso gut wie mit den vorstehend aufgeführten, das Amylennitrosat auch mit anderen Basen der Fett- und aromatischen Reihe in Umsetzung gebracht werden kann und qualitativ ausgeführte Versuche haben mir gezeigt, dafs z. B. *Aethylamin*, *Naphtylamin*, *Phenylhydrazin*, *Aethylendiamin*, *Toluylendiamin* und andere leicht mit demselben in Reaction treten.

Nach diesen günstigen Erfahrungen mit den substituirten Ammoniaken lag es nah, auch das Ammoniak selbst mit dem Nitrosat in Wechselwirkung zu bringen. Merkwürdigerweise verläuft die Reaction in diesem Fall etwas träger, wie bei Anwendung organischer Basen. Immerhin genügte es aber Amylennitrosat mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak einige Minuten an aufsteigendem Kühler zu kochen, um eine Umsetzung zu bewerkstelligen. Das (in Wasser leicht lösliche) Product wurde nun durch Eindampfen im Wasserbad vom Alkohol und Ammoniak befreit und so eine von einem schwach narkotisch riechenden Oel durchtränkte Krystallmasse erhalten. Das Oel liefs sich durch Chloroform leicht extrahiren und zeigte basische Eigenschaften. Der nun bleibende Rückstand erwies sich als ein schwer zu trennendes Gemenge von Ammoniumnitrat und einer gut krystallisirenden, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslichen, in Aether unlöslichen organischen Substanz. Eine concentrirte wässerige Lösung derselben mit festem Aetzkali erhitzt entwickelt viel Ammoniak und gleichzeitig bemerkt man die Ausscheidung eines narkotisch riechenden Oels, in welchem man vielleicht eine Ketinbase vermuthen darf.

Diese Verhältnisse bedürfen aber noch eines näheren Studiums.

Wie eingangs schon bemerkt worden ist, gelingt es ebenso gut wie mit Basen, das Amylennitrosat auch mit anderen Substanzen in Wechselwirkung zu bringen. Auch die so zu erhaltenden Producte sind einstweilen erst oberflächlich untersucht worden und ich möchte die gemachten Beobachtungen nur kurz andeuten.

Mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. *Natriumäthylat* tritt das Nitrosat sehr leicht in Reaction. Es scheidet

sich Natriumnitrat aus und in Lösung bleibt eine Substanz, welche durch Wasser als Oel gefällt wird, welches nach einigen Tagen zu einer unter 100° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Sehr elegant verläuft die Umsetzung des Amylennitrosats mit *Acetessigester*.

Zu einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 cbcm Alkohol wurden 5 g Acetessigester und 6 g Nitrosat gefügt. Beim Erwärmen trat bald eine lebhafte Reaction ein unter Abscheidung von Natriumnitrat. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbad zur Trockene gedampft; es hieterblicb ein dicker Syrup, der bei der Behandlung mit etwas Aether krystallinisch erstarrte. Die abgepressten und durch Waschen mit Aether-Alkohol von anhaftenden harzigen Beimengungen völlig befreiten farblosen Krystalle sind in Wasser und in Alkohol ungemein löslich und wurden nach dem Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel analysirt.

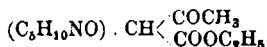
0,2607 g gaben $0,5453 \text{ CO}_2 = 0,1487 \text{ C}$ und

$0,1963 \text{ H}_2\text{O} = 0,02186 \text{ H}$.

0,3714 g „ 21,2 cbcm N bei 764,5 mm B. und $19,5^{\circ} \text{ t} = 6,58 \text{ pC. N}$.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_4$	Gefunden
C	57,62	57,05
H	8,31	8,38
N	6,13	6,58.

Die Analyse spricht demnach dafür, dafs bei der Reaction an Stelle der Nitratgruppe ein Acetessigesterrest in das Nitrosat eingetreten ist und dafs der Substanz die Zusammensetzung :



zukommt. Es läfst sich erwarten, dafs diese Verbindung selbst wiederum sehr reactionsfähig sein wird.

Auch mit *Cyankalium* reagirt das Amylennitrosat glatt.

Diese Thatsache hat bereits der Entdecker des Nitrosats, Guthrie, beobachtet *); bezüglich der entstehenden Producte macht er aber Angaben, welche ich durchaus nicht bestätigen kann. Guthrie hielt das Additionsproduct von N_2O_4 zum Amylen für ein Analogon des Amylenchlorids und erwartete daher bei der Umsetzung mit Cyankalium aus demselben Amylencyanid und aus diesem wieder eine Pimelinsäure zu erhalten. Guthrie giebt nun an, daß bei der Wechselwirkung der Verbindung $C_5H_{10}N_2O_4$ mit Cyankalium in alkoholischer Lösung „salpetrigsaures Kali“ entstehe und eine „Flüssigkeit“ von der Formel $C_5H_{10}(CN)_2 + 5H_2O$, aus der es ihm aber — erklärlicher Weise — nicht gelang, pimelinsaures Kalium herzustellen.

Ich fand Folgendes: Wenn man 1 Mol. Amylennitrosat mit etwa seinem doppelten Gewicht Alkohol übergießt und dazu eine Auflösung von 1 Mol. reinem Cyankalium in möglichst wenig Wasser fügt, so erfolgt beim Erwärmen der Flüssigkeit eine sehr heftige Einwirkung beider Substanzen auf einander. Nach dem Erkalten scheidet sich reiner *Salpeter* ab, der durch Hinzufügen von noch etwas Alkohol und Aether zu der Flüssigkeit vollständig ausgeschieden wird. Dampft man das Filtrat dann auf dem Wasserbad ein, so hinterbleibt zwar zunächst eine dicke Flüssigkeit, dieselbe *erstarrt* aber nach kurzer Zeit *vollkommen* zu *Krystallen*, die in Alkohol leicht, in Wasser etwas schwerer löslich sind. Eine Analyse dieser Substanz ist zwar noch nicht ausgeführt, ihr Verhalten spricht aber dafür, daß ihre Zusammensetzung eine völlig andere ist, als Guthrie angiebt. Voraussetzlich wird auch in diesem Fall die Nitratgruppe in der angewandten Verbindung gegen Cyan ausgetauscht sein.

*) Diese Annalen **121**, 117.

Nachdem die vorstehenden Versuche gezeigt hatten, daß die Assimilation von N_2O_4 zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff in der Weise erfolgen kann, daß an ein Kohlenstoffatom eine Nitroso- (oder Isonitroso-), an ein anderes eine Nitratgruppe herantritt, lag die Vermuthung nah, daß in einigen der um ein Sauerstoffatom ärmeren Verbindungen, welche durch Addition von N_2O_3 zu Kohlenwasserstoffen entstehen, bei sonst gleicher Bindung der betreffenden Bestandtheile, statt der Nitratgruppe eine Nitritgruppe enthalten sei.

Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, hat es dann nichts besonderes Auffallendes mehr, warum in einigen Fällen die Kohlenwasserstoffe mit N_2O_4 , in anderen mit N_2O_3 sich mit größerer Vorliebe zu verbinden scheinen: es wird nämlich unter Bedingungen, welche der Bildung beider Arten von Körpern günstig sind (und solche sind wohl fast immer gleichzeitig vorhanden) stets diejenige sich leichter abscheiden, deren physikalische Eigenschaften die Ausscheidung begünstigen. Ist also z. B. in einem Fall das Nitrosat einer Verbindung flüssig, das Nitrosit fest, so wird letzteres leichter zu erhalten sein, während ein anderes Mal das Umgekehrte der Fall sein kann und man eine gleichzeitige Bildung und Abscheidung beider Verbindungsarten nur dann zu erwarten haben wird, wenn ihre physikalischen Eigenschaften zufällig sehr ähnliche sind.

Die Existenz von Nitrositen hat sich nun als unzweifelhaft erwiesen. In der folgenden Abhandlung wird gezeigt werden, daß die neulich von mir als „*Terpinennitrit*“ beschriebene Substanz dieser Verbindungsclassen angehört und daß sie in Folge dessen ganz entsprechende Umsetzungen liefert wie das Amylennitrosat.

Ebenso dürfen einige der von Tönnies früher erhaltenen Verbindungen zu den Nitrositen gezählt werden. Tönnies

hat angegeben *), daß durch Reduction z. B. der aus Furfurbutylen und aus Anethol gewonnenen Verbindungen $C_8H_{10}O \cdot N_2O_3$ und $C_{10}H_{12}O \cdot N_2O_3$ Oxyamidoverbindungen entstehen und hat denselben daher bereits die Formulirung gegeben, welche ich in der Bezeichnung *Nitrosite* ausdrücke. Um zu sehen, ob diese Verbindungen die von mir entdeckten charakteristischen Umsetzungen liefern, habe ich eine kleine Menge der Anetholverbindung bereitet und dieselbe mit Piperidin erwärmt. Die Substanzen wirken energisch auf einander ein und neben neutralen ölförmigen Verbindungen konnte ich mit Sicherheit die Bildung einer neuen in Wasser unlöslichen *Base* constatiren.

Trotz dieser erfolgreichen Versuche ist es aber doch nicht gesagt, daß *alle* durch Addition von N_2O_4 oder N_2O_3 zu ungesättigten Körpern entstehenden Producte Nitrosate oder Nitrosite sein müßten; im Gegentheil läßt sich das schon auf Grund der vorliegenden Thatsachen entschieden *verneinen*.

Es ist oben schon erwähnt worden, daß Gabriel die Versuche von Tönnies auf einige andere Substanzen ausgedehnt hat und zwar wies er nach **), daß dem Benzylidenphtalid, Benzalphtalimidin, Aethindiphtalid und auch dem Stilben und der Zimmtsäure die Fähigkeit zukomme N_2O_4 aufzunehmen.

Für die Derivate der Phtalsäure muß es nach dem, was Gabriel mittheilt, als unzweifelhaft gelten, daß sie *keine* Nitrosate sind, vielmehr enthalten jene additionellen Verbindungen wahrscheinlich die Gruppe

$$\begin{array}{c} \text{--C--(NO}_2\text{)} \\ | \\ \text{--C--(ONO)} \end{array}$$

, sie sind also

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1511; **15** 1845.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18, 1251, 2436; **19**, 837.

Nitro-Nitrite, welche den Salpetrigsäurerest leicht verlieren, um in wahre Nitroverbindungen überzugehen.

Für das Additionsproduct der Zimmtsäure $C_6H_5C_2H_2-(N_2O_4)CO_2H$ läßt sich eine ähnliche Gruppierung annehmen, denn es zerfällt leicht unter Bildung von Nitrostyrol. Ueber das Verhalten des „Stilbendinitrürs“ $(C_6H_5)_2C_2H_2 \cdot N_2O_4$ sind Angaben noch nicht gemacht worden. Um so beachtenswerther sind Beobachtungen welche neuerlich Anschütz und Romig *) bezüglich der Bildung einer mit dem Stilbendinitrür von Gabriel vielleicht isomeren oder um zwei H-Atome ärmeren Substanz mittheilten. Sie erhielten dieselbe bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure sowohl auf unsymmetrisches Diphenyläthan als auch auf Diphenyläthylen und stellten fest, daß man sich die in ihr enthaltene Gruppe N_2O_4 in die beiden an Kohlenstoff gebundenen Reste NO_2 und (ONO) aufgelöst denken muß **). Auch hier liegt also ein Nitronitrit vor und es würde großes Interesse haben zu sehen, ob man bei der Einwirkung von N_2O_4 auf unsymmetrisches Diphenyläthylen ein ähnliches Product bekommt und ob dasselbe sich dem aus dem Stilben dargestellten analog verhält.

Derartige Versuche habe ich selbstverständlich in Rücksicht auf die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten der genannten Chemiker nicht ausgeführt. Das Mitgetheilte genügt aber vollkommen, um zu zeigen, daß bei der Aufnahme von N_2O_4 zu ungesättigten Verbindungen die Bindung der Bestand-

*) Diese Annalen **233**, 344.

) Auch die scheinbar directe Bildung von Nitroverbindungen der Fettreihe bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Verbindungen, welche z. B. eine tertiäre Alkoholgruppe enthalten (vgl. Haitinger diese Annal. **193, 366), dürfte stets dahin zu interpretiren sein, daß sich in erster Linie immer N_2O_4 zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff in oben angenommener Weise addirt und dann unter Austritt von $(HONO)$ erst die Nitroverbindung entsteht.

theile durchaus nicht immer in demselben Sinne erfolgt, sondern dafs augenscheinlich der Bau des ungesättigten organischen Radicals für die Bildung des einen oder des andern Verbindungstypus bestimmend ist. Dasselbe gilt für die Aufnahme von N_2O_3 , wie aus der folgenden Abhandlung hervorgehen wird.

Bei dieser Sachlage war es daher in Rücksicht für die auf die Constitution einiger Terpene daraus zu ziehenden Schlüsse natürlich zunächst von Bedeutung Versuche in Angriff zu nehmen, welche geeignet sind darüber Aufschluß zu geben, wie der Bau eines Moleculs beschaffen sein muß, um zur Bildung von Nitrosaten oder Nitrositen zu disponiren oder unfähig zu sein.

Das nitrosatbildende Amylen ist wahrscheinlich Trimethyläthylen (s. o.) : $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$. Was für Verhältnisse werden nun eintreten, wenn man etwa vom Dimethyläthylen ausgeht, oder wenn man in ersterem das tertiäre Wasserstoffatom durch Halogene oder durch Kohlenwasserstoffradicale substituirt?

Um nach dieser Richtung Anhaltspunkte zu erlangen, habe ich zunächst Dibromamylen hergestellt und mit 1 Mol. alkoholischem Kali zersetzt. Wie zu erwarten war, bestand das erhaltene, in Wasser unlösliche schwere Oel aus einem Gemenge. Entgegen vorliegenden Angaben schien (aus den ausgeführten Brombestimmungen zu schliessen) die zwischen 115 und 125° siedende Fraction am reichsten an Monobromamylen zu sein. Dies Product zeigte ein sehr eigenthümliches Verhalten. Mischt man es nämlich mit dem doppelten Volum Eisessig und leitet Stickstoffoxyde (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in die Lösung, so wird dieselbe blau; gießt man dann nach dem vollständigen Sättigen die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich ein mit etwas öligen Producten durchtränkter *ultramarinblau gefärbter Krystallbrei* ab. Die auf Porcellan-

tellern abgesaugten Krystalle sind sehr löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Sie wurden dadurch von anhaftenden flüssigen Producten befreit, dafs man ihre sehr concentrirte Lösung in Benzol mit Petroläther fällte. Man erhält so gefiederte Kryställchen von der Farbe des Kupfer-
vitriols. Beim Erwärmen auf 130 bis 140° zersetzen sie sich unter Entwicklung braunrother Dämpfe ohne zu schmelzen, indem ein farbloses hochschmelzendes Product zurückbleibt.

Die Analyse des Präparats hat einstweilen sehr unbefriedigende Resultate gegeben :

0,2045 g gaben 0,1829 CO_2 = 0,04988 C = 24,39 pC. C und

0,0683 H_2O = 0,00759 H = 3,74 „ H.

0,3414 g gaben 30,6 cbcm N bei 756 mm B. und 26°,5 t = 9,86 pC. N.

0,1900 „ „ 0,1770 AgBr = 0,07533 Br = 39,64 pC. Br.

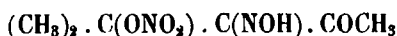
Aus diesen Daten läfst sich keine rationelle Formel berechnen und der sehr hohe Bromgehalt deutet darauf hin, dafs das angewandte Bromamylen etwas höher bromirte Producte enthielt. Trotzdem hat das Präparat schon so einiges Interesse, einmal wegen seiner unerwarteten physikalischen Eigenschaften und dann, *weil es sich gegen Reagentien schon vollständig anders verhält wie das Amylennitrosat*. Uebergiefst man die blaue Verbindung nämlich mit Piperidin, so findet schon in der Kälte eine Einwirkung statt, die durch Erwärmen schnell zu Ende geführt werden kann. Beim Zusatz von Wasser zu der klaren, wenig gefärbten Flüssigkeit fällt ein Oel, das nach dem Waschen mit Wasser und etwas Salzsäure schnell krystallinisch erstarrt. Die aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle sind ganz farblos, stark bromhaltig, sublimirbar, riechen beim Erhitzen für sich oder mit Wasser campherartig und besitzen weder saure noch basische Eigenschaften. In den wässerigen Laugen des Reactionsproducts aber finden sich grofse Mengen *salpetriger Säure* vor.

Ueber die Ersetzung des Broms im Bromamylen durch

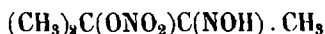
einen Kohlenwasserstoffrest und über das Verhalten der so entstehenden Körper gegen N_2O_4 soll später berichtet werden.

Im Anschluß an die erst angestellten Betrachtungen möchte ich für heute nur noch folgendes hervorheben :

Auch aus geeigneten Sauerstoff haltenden Verbindungen der Fettreihe wird man Nitrosate erhalten können. Ein solches scheint bereits in dem kürzlich *) von Sandmeyer aus Aceton mit salpetriger Säure erhaltenen „Isonitrosodiaceton-nitrat“ :



vorzuliegen. Sobald man das Amylennitrosat vom Trimethyläthylen hergeleitet denkt, also



formulirt (vgl. oben), springt die Aehnlichkeit desselben mit jenem Keton in die Augen : In der Sandmeyer'schen Verbindung erscheint lediglich an Stelle einer Methylgruppe die Acetylgruppe. Die Substanz wird also wahrscheinlich auch die besprochenen Umsetzungen zeigen und kann vielleicht direct aus Mesityloxyd und N_2O_4 dargestellt werden.

Schließlich sei noch auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht, die es hat, daß die Verbindungen, welche Nitrosate oder Nitrosite bilden, sich auch mit Nitrosylchlorid vereinigen werden und zwar zu Substanzen, welche an Stelle der (ONO_2) oder (ONO) -Gruppe Chlor enthalten und welche in Folge dessen die charakteristischen Reactionen jener Ester zeigen müssen.

Wie man sieht lassen die in der vorstehenden Abhandlung entwickelten Verhältnisse eine sehr große Anzahl von Verbindungen voraussehen, deren Studium nach manchen Richtungen Interesse haben wird **). Ohne darauf jetzt des

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 640.

**) Auch aus dem Isopren habe ich mit N_2O_4 eine krystallisirte

Näheren einzugehen, möchte ich in der folgenden Abhandlung nunmehr diejenigen Nitrosite und Nitrosate besprechen, welche ich innerhalb der Terpengruppe aufgefunden habe und deren Studium zu der vorstehenden Untersuchung die Veranlassung gab.

Zur Kenntniss der Terpene; von *Demselben*.

S e c h s t e A b h a n d l u n g .

Derivate des Terpinens.

Die bei 155° schmelzende durch Addition von N_2O_3 zum Terpinen entstehende Verbindung, welche ich neulich *) näher

Verbindung erhalten können. Mein Vorrath an diesem Kohlenwasserstoff reichte aber leider nicht mehr aus, um constatiren zu können, ob hier eine neue Verbindung vorliegt oder ob das Isopren vielleicht amylenbaltig ist.

- *) Diese Annal. **239**, 35. Zur genaueren Charakterisirung der Verbindung will ich einige Angaben über die Krystallform derselben mittheilen, welche ich Herrn Prof. Hintze verdanke :

Krystallform : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,0103 : 1 : 0,66978$$

$$\beta = 80^{\circ}31'.$$

Beobachtete Flächen :

$$\begin{array}{ll} a = (100) \infty P \infty & p = (110) \infty P \\ c = (001) 0P & o = (\bar{1}11) P \end{array}$$

	Berechnet	Gemessen
$a : o = 100 : 001 =$	*	$80^{\circ}31'$
$a : p = 100 : 110 =$	$44^{\circ}54'$	$44^{\circ}51'$
$p : c = 110 : 001 =$	*	$83^{\circ}18'$
$c : o = 001 : \bar{1}11 =$	*	$43^{\circ}18'$
$o : o = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 =$	$58^{\circ}20'$	—
$o : a = 11\bar{1} : 100 =$	$69^{\circ}9'$	$69^{\circ}12'$