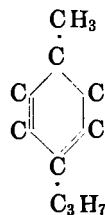


Methylisopropylchinit

 $\Delta^{3,5}$ -Terpadien.

Dass gerade dieses Terpinen gebildet wird, erklärt sich durch den Umstand, dass das leichter bewegliche Wasserstoffatom 4) zuerst entfernt wird. Die so entstandene doppelte Bindung Δ^3 zieht dann die zweite später auftretende unter Bildung des $\Delta^{3,5}$ -Terpadiens an.

Beziehungen zwischen optischer Activität und chemischer Constitution.

Nach den Resultaten der obigen Untersuchung enthält das Dipenten keinen asymmetrischen Kohlenstoff nach der Definition von Lebel und van't Hoff, und ist doch die racemische Verbindung zweier enantiomorpher Substanzen.

Da das Dipenten das erste Beispiel dafür ist, dass die Lebel und van't Hoff'sche Lehre einer Erweiterung bedarf, wäre es voreilig, eine Theorie aufzustellen. Man kann daher nur sagen: »Die optische Activität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Moleküls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Lebel und van't Hoff'schen Lehre gebunden ist«.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Villiger, der an mehreren Stellen fördernd in den Gang der Untersuchung eingegriffen hat, für seine treffliche Hülfe meinen besten Dank.

79. Johannes Thiele: Ueber Tetramethyläthylennitrosochlorid (2-Chlor-3-nitroso-2,3-dimethylbutan).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Darstellung von Pinacon, Tetramethyläthylenbromid, Tetramethyläthylen.

Das zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs nöthige Pinacon wurde nach der Vorschrift von Friedel¹⁾ aus Aceton durch Reduction mit Natrium dargestellt. Um die bald eintretende lästige Ausscheidung

¹⁾ Jahresberichte 1873, 340.

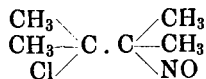
von Soda zu vermeiden, ist es vortheilhaft, das Aceton nicht auf einer Lösung von Kaliumcarbonat, sondern von Aetzkali (100 ccm Aceton 150 ccm Kalilauge von 30 pCt.) schwimmen zu lassen, die in dem Maasse als die Auflösung der allmählich einzutragenden Natriumstückchen (28 g) sich verlangsamt, mit Wasser verdünnt wird. Der beim Fractioniren des abgehobenen Oels von 150—180° übergehende Antheil, welcher hauptsächlich aus Pinacon und einem dicken gelben Oel besteht, lässt, mit wenig Petroläther gewaschen, reines Pinacon zurück, der Petroläther, mit wenig Wasser geschüttelt, scheidet den gelösten Theil des Pinacons als reines Hydrat ab. Ausbeute aus 1000 g Aceton etwa 110 g Pinacon (Pinaconhydrat auf Pinacon umgerechnet).

Pinacon geht mit Bromwasserstoff leicht in Tetramethyläthylenbromid über ¹⁾.

20 g Pinacon (oder 40 g Hydrat) werden in einem Becherglase geschmolzen, und mit 200 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und scheidet eine Menge Dibromid ab. Man lässt 48 Stunden stehen und saugt das grobkörnig ausgefallene Dibromid ab, welches nach dem Waschen mit Wasser für weitere Verarbeitung rein genug ist. Ausbeute 30—32 g. Die Bromwasserstoffsäure kann nach dem Sättigen von Neuem benutzt werden.

Zur Umwandlung des Tetramethyläthylenbromids in Tetramethyläthylen ²⁾ werden 40 g mit 200 ccm Eisessig übergossen, und allmählich 20 g Zinkstaub eingetragen, während die Temperatur des Gemisches auf ca. 15—20° gehalten wird. Steigerung der Temperatur ist sorgfältig zu vermeiden, weil sonst vollständige Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs eintritt. Sobald aller Zinkstaub verbraucht ist, wird filtrirt, mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Tetramethyläthylen durch eingeleiteten Wasserdampf übergetrieben. Der übergehende Kohlenwasserstoff siedet bis auf einen geringen schwerflüchtigen Antheil constant bei 73° (bei 760 mm). Ausbeute 8—9 g reines Tetramethyläthylen.

Tetramethyläthylennitrosochlorid.



Nitrosylchlorid vereinigt sich leicht mit Tetramethyläthylen, doch erhält man das Nitrosochlorid bequemer, indem man den Kohlenwasserstoff in überschüssiger starker alkoholischer Salzsäure löst und concentrirtes Natriumnitrit in geringem Ueberschuss unter guter Kühlung

¹⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 2563.

²⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 2563.

zutropfen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich rein blau, bei Ueberschuss von Nitrit grün, und lässt beim Verdünnen mit Wasser das Nitrosochlorid als hellblauen Niederschlag fallen, der mit Wasser gewaschen und zwischen Thonplatten trocken gepresst, rein ist. Ausbeute fast quantitativ.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 23.41, N 9.36.

Gef. » 23.55, » 9.61.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig.

Analyse: Ber. Procente: C_6H_5NOCl 149.5.

Gef. » » 150; 153.

Tetramethyläthylennitrosochlorid bildet ein Pulver von der Farbe des Kupfervitriols von campherartigem, zugleich etwas stechendem Geruch, welches bei 121° unter geringer Gasentwicklung schmilzt. Trotz seines hohen Schmelzpunktes ist es äusserst flüchtig und sublimirt leicht in kleinen glänzenden Kryställchen. Selbst grössere Mengen verschwinden rasch von offenen Uhrgläsern, und beim Destilliren der Lösungen in Chloroform geht das Lösungsmittel von Anfang an blau gefärbt über. In allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, ist es sehr löslich, und lässt sich wegen seiner Flüchtigkeit aus hochsiedenden Lösungsmitteln garnicht, aus niedrigsiedenden nur mit grossen Verlusten wiedergewinnen.

Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es in Salzsäure, salpetrige Säure und Tetramethyläthylen, alkoholisches Kali zersetzt es in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze regenerirt es den Kohlenwasserstoff, der leicht wieder in Form des Nitrosochlorids identificirt werden kann. Ebenso wirkt alkoholisches Ammoniak. Die Liebermann'sche Reaction giebt der Körper nicht. Aus Jodkalium scheidet er schon in der Kälte Jod aus, aus Silbernitrat in alkoholischer Lösung fällt rasch Chlorsilber.

80. A. Stavenhagen und H. Finkenbeiner: Verhalten von Zimmtsäuredichlorid gegen Mikrophyten.

(Eingegangen am 7. Februar).

Veranlasst durch die Zerlegung des Zimmtsäuredichlorids in optisch active Modificationen mittels Strychnins (C. Liebermann und H. Finkenbeiner, diese Berichte 26, 833) versuchten wir, actives Material durch Pilze zu erhalten. Dies ist uns nun in der That, wenn auch bisher nur soweit gelungen, dass die erhaltene Säure eine nur schwache Drehung zeigte. Bei der Behandlung mit *Aspergillus fu-*