

und ausgewaschen wird. Durch Umkrystallisiren aus Holzgeist, Essigäther oder Benzol erhält man hell bräunliche glänzende Krystalle, die bei 119° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 14.40 pCt. N, während sich für  $C_{14}H_{17}N_3O_4$  14.43 pCt. N berechnen.

Man darf somit annehmen, dass sich hier 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-4-nitro-5-äthoxypyrazol gebildet hat.

Höchst a/M. Versuchslaboratorium d. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

#### 141. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

(Eingegangen am 29. März.)

[Neunte <sup>1)</sup> vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Die folgende Mittheilung enthält eine Vervollständigung der Beschreibung des in der siebenten Abhandlung besprochenen Carons, sowie eine Untersuchung über das in der achten Mittheilung erwähnte Nitrosocarone. Die Frage nach der Constitution des Carons wird erst in einer späteren Veröffentlichung behandelt werden können.

##### *d*-Carone.

In der achten Abhandlung <sup>2)</sup> ist angegeben, dass das aus Kümmelöl gewonnene Carone nach links dreht. Es beruht dies auf einem Irrthum, welcher dadurch entstanden ist, dass das Carone bei einem vorläufigen Orientirungsversuch nur im reinen Zustande auf sein Drehungsvermögen geprüft wurde. Bei der Anwendung verdünnter Lösungen stellte es sich heraus, dass die beobachtete Drehung nach links den Supplementwinkel der ungewöhnlich starken Drehung nach rechts bildet. Die Dichte des Carons ist ebenfalls ausserordentlich gross, Hr. Prof. Brühl, dessen Güte ich diese Angabe verdanke, fand:

$d = 0.9567$ . (*a*) *D* wurde gefunden = + 173.8°, während das Ausgangsmaterial — das *d*-Carvone — nur 62° nach rechts dreht.

Die HH. Stohmann und Brühl haben ferner auch die Verbrennungswärme und das Brechungsvermögen des Carons bestimmt, werden aber auf meinen Wunsch hierüber erst später, nach Feststellung der Constitution des Carons auf chemischem Wege, berichten.

<sup>1)</sup> Die acht ersten Abhandlungen: diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3485.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3491.

*l*-Caron.

Das zur Darstellung dieses Körpers dienende *l*-Carvon wurde auf gütigen Rath des Hrn. Prof. Wallach aus Krauseminzöl von Schimmel & Co. bereitet. Ich benutzte die von Flückiger<sup>1)</sup> verbesserte Methode von Varrentrapp, verdünnte das Oel aber mit  $\frac{1}{2}$  Vol., anstatt mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Weingeist. 1 Vol. Krauseminzöl wurde mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Weingeist spec. Gew. 0.83 verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wenig alkoholisches Ammoniak hinzugesetzt. Nachdem die Masse über Nacht gestanden, wurde die ausgeschiedene Schwefelverbindung abfiltrirt und das Filtrat auf die gleiche Weise so lange behandelt bis sich nichts mehr abschied. Die Schwefelverbindung wurde endlich mit einer weingeistigen Natronlauge zersetzt im Verhältniss von  $C_{20}H_{30}O_2S$  zu NaOH. Die Ausbeute betrug 40 pCt. vom angewendeten Krauseminzöl.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Semicarbazidverbindung des inactiven Carvons dargestellt.

Semicarbazid des *i*-Carvons.

Inactives Carvon gab nach der S. 1918 mitgetheilten Vorschrift eine in Prismen krystallisirende Semicarbazidverbindung, welche niedriger schmilzt als die active, aber bedeutend schwerer löslich ist.

## Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Oxime und Semicarbazide des Carvons.

	<i>d</i> - und <i>l</i> -Carvon	<i>i</i> -Carvon
Oxim . . . . .	72 <sup>0</sup>	93 <sup>0</sup>
Semicarbazid . . . . .	162 <sup>0</sup> —163 <sup>0</sup>	154 <sup>0</sup> —156 <sup>0</sup> .

Zur Bereitung des *l*-Carvons wurde das *l*-Carvon zuerst nach Wallach's<sup>1)</sup> Vorschrift mit Zinkstaub und Kalilauge in *l*-Dihydrocarvon und dieses dann nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> in *l*-Caron umgewandelt. Das *l*-Caron gleicht ganz dem *d*-Caron, die optische Drehung wurde etwas geringer ( $\alpha_D$  —169.5<sup>0</sup> gefunden).

## Oxime des Carvons.

*d*- und *l*-Caron liefern ein flüssiges Oxim, bringt man beide zusammen, so scheidet sich die racemische Verbindung des *i*-Carvons sofort in Krystallen ab. Letztere bildet lange Prismen von der Löslichkeit des Carvoxims und dem Schmelzpunkt 77—79<sup>0</sup>.

Analyse des *i*-Caronoxims. Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.38.

Gef. » » 71.74, » 10.32, » 8.53.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 470.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1919.

## Semicarbazide des Carons.

*d*- und *l*-Caron.

Bei 167—169° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche lange Nadeln und Prismen.

*i*-Caron.

Bei 178° schmelzende ausserordentlich schwer lösliche, kleine, schiefe Prismen. Beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung bis zur beginnenden Trübung lange concentrisch gruppirte flache, spitze Prismen.

Das *i*-Carylamin soll später beschrieben werden.

*d*-Bisnitrosocarons.

Bei der Untersuchung des in der achten Mittheilung erwähnten Nitrosocarons hat sich herausgestellt, dass dasselbe nicht ein einfaches Nitrosoderivat ist, sondern dass es zu derselben Klasse von Körpern gehört, wie das von Behrend und König entdeckte Bisnitrosylbenzyl<sup>1)</sup>. Zur Darstellung des Bisnitrosocarons verfuhr ich ähnlich wie Manasse und ich<sup>2)</sup> bei der Darstellung des Nitrosomenthons, nur wurde sehr viel weniger Salzsäure genommen. Etwas reichlicher war die Ausbeute bei Anwendung von Acetylchlorid, eine Beobachtung, die auch bei der Nitrosirung des Menthons gemacht worden ist. Die beste Ausbeute wurde folgendermaassen erhalten: Je 20 g *d*-Caron wurden mit 15 g Amylnitrit gemischt und zu der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit im Zeitraum einer Stunde 40 Tropfen Acetylchlorid hinzugefügt. Nach Zusatz der Hälfte des letzteren beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche nach 12stündigem Stehen abfiltrirt, mit Holzgeist gewaschen und auf Thon getrocknet werden. Die Ausbeute war verhältnissmässig sehr gross und betrug 45 pCt., während beim Menthon im günstigsten Fall 8 pCt. der entsprechenden Verbindung erhalten wurden. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel eines einfachen Nitrosocarons stimmen, weiter unten wird aber der Nachweis geführt werden, dass sie verdoppelt werden muss.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}NO$ .

Procente: C 66.30, H 8.29, N 7.73.

Gef. » » 66.24, » 8.43, » 7.96.

» » » 66.27, » 8.42, » 8.04.

Das Bisnitrosocarons bildet kleine farblose Tafeln, gewöhnlich von sechseckigen Umrissen. Es ist geruchlos, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, die Substanz zersetzt sich zwischen 112° und 118° unter Grünfärbung und Gasentwicklung.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 263, 212, 339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1912.

## i-Bisnitrosocarone

ist viel schwerer löslich als das active, auch in Chloroform. Es schmilzt bei circa 145° unter Zersetzung. Durch Fällen einer Chloroformlösung mit Methylalkohol wird es in dünnen rhombischen Tafeln, oft mit abgestumpften stumpfen Winkeln erhalten, während das d-Bisnitrosocarone bei gleicher Behandlung sechsseitige dicke Tafeln und Formen von oktaëderähnlichem Habitus liefert.

Die Eigenschaften des Bisnitrosocarons stimmen mit denen des Bisnitrosylbenzyls in auffallender Weise überein mit Ausnahme der Spaltungsproducte. Dieser Umstand findet aber, wie unten gezeigt werden wird, darin vollauf seine Erklärung, dass ersteres wahrscheinlich eine tertiäre, letzteres dagegen eine primäre Verbindung der Bisnitrosogruppe ist. Zur besseren Uebersicht habe ich die Eigenschaften des von Behrend und König durch Oxydation des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins erhaltenen Bisnitrosylbenzyls mit denen des Bisnitrosocarons in einer Tabelle zusammengestellt.

Bisnitrosylbenzyl, $C_7H_7 \cdot N_2O_2 \cdot C_7H_7$ .	d-Bisnitrosocarone, $C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2 \cdot C_{10}H_{15}O$ .
Moleculargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung.	Moleculargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung. (Vergleiche die Tabelle weiter unten.)
Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform.	Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform.
Schmilzt bei 128–130° unter Zersetzung.	Schmilzt zwischen 112° und 118° unter Zersetzung.
In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich.	In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich.
Giebt die Liebermann'sche Reaction, indem die mit Phenol und Schwefelsäure behandelte Substanz sich in Alkalien mit grüner Farbe löst, die beim Umschütteln blau wird.	Desgleichen.
Giebt bei der Spaltung mit Eisessig Benzaldoxim, ebenso mit Alkalien.	Giebt bei der Spaltung mit Mineralsäuren Caronbisnitrosylsäure. Gegen Alkalien äusserst beständig.

## Caronbisnitrosylsäure.

Behrend und König<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von salpêtriger Säure auf  $\beta$ -Benzylhydroxylamin eine Substanz, welche sie als Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamin bezeichnet haben. Vergleicht man die Formeln des Bisnitrosylbenzyls und des Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamins, so ergibt sich, dass beide Substanzen in dem Verhältniss von Aether zu Alkohol stehen, wenn man die Bisnitrosogruppe  $N_2O_2$  dem Sauerstoffatom vergleicht:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 217.

$C_7H_7 \cdot N_2O_2 \cdot C_7H_7$ , Bisnitrosylbenzyl.

$C_7H_7 \cdot N_2O_2 \cdot H$ , Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamin.

Dass diese Ansicht begründet ist, habe ich dadurch dargethan, dass es mir gelang, das Bisnitrosylcaron durch Salzsäure oder Schwefelsäure in einer Weise zu spalten, welche der Rückbildung des Aethers zu Alkohol mittels Mineralsäuren entspricht. So gelangte ich vom Bisnitrosylcaron zur Caronbisnitrosylsäure.

$C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2 \cdot C_{10}H_{15}O$ , Bisnitrosylcaron.

$C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2 \cdot H$ , Caronbisnitrosylsäure.

Zur Darstellung der letzteren wird 1 g fein gepulvertes Bisnitrosylcaron unter Eiskühlung mit 5 g ca. 40 procentiger alkoholischer Salzsäure (absoluter Alkohol bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt) übergossen und so lange gerührt oder geschüttelt, bis alles gelöst ist. Auf Zusatz von Eis fällt eine mit Oel durchtränkte Krystallmasse aus, die mit Aether aufgenommen wurde. Mässig verdünnte Natronlauge entzieht dem Aether die Caronbisnitrosylsäure, welche durch Schwefelsäure als krystallinisch erstarrendes Oel ausfällt. Mit demselben Erfolge kann man sich eines Gemisches von gleichen Theilen absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure bedienen, indessen tritt hierbei leichter Verschmierung ein. Zur Reinigung werden die Krystalle aus Chloroform umkrystallisirt und mit Ligroin gewaschen.

Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2H$ .

Ber. Procente: C 56.60, H 7.55, N 13.21.

Gef. » » 56.50, 56.51, » 7.79, 7.67, » 13.43, 13.51.

Die Eigenschaften der Caronbisnitrosylsäure stimmen in ganz auffallender Weise mit denen des Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamins überein.

Caronbisnitrosylsäure.

In Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich.

Auf Zusatz von Ligroin zur ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten lange, schiefwinklige Prismen, oft auch gedrungene, glasglänzende Krystalle aus.

In Natronlauge leicht, in kohlen-saurem Natron ohne Gasentwicklung etwas, in Bicarbonat nicht löslich. Löst sich in heisser Bicarbonatlösung, krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus.

Schmilzt zwischen 80° und 90° unter Zersetzung.

Giebt die Liebermann'sche Reaction.

Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamin.

Desgleichen.

Aus der concentrirten ätherischen Lösung wird es durch Petroläther in schönen, flachen, durchsichtigen Prismen abgeschieden.

In Natronlauge ist der Körper leicht löslich, ebenso in Natriumcarbonat, ohne dass sich Kohlensäure entwickelt. Dem entsprechend löst er sich nicht in Natriumdicarbonat.

Schmilzt zwischen 77° und 78°.

Desgleichen.

Hiernach darf es wohl als festgestellt betrachtet werden, dass das Spaltungsproduct des Bisnitrosylcarons dieselbe Constitution besitzt, wie das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydroxylamin entstehende Product. Welche Constitution dagegen diesen Verbindungen zugeschrieben werden muss, bleibt noch ungewiss und soll erst erörtert werden, wenn mehr Material vorliegt. Das einzige, was man wohl mit Sicherheit behaupten kann, ist der Umstand, dass in den Bisnitrosylverbindungen zweier Kohlenwasserstoffe letztere mit zwei verschiedenen Stickstoffatomen verbunden sind, da Behrend und König ihre Verbindung durch Oxydation des Benzylhydroxylamins erhalten haben und es ihnen andererseits gelungen ist, dieselbe glatt in Benzaldoxim zu spalten<sup>1)</sup>.

Das inactive Bisnitrosylcaron verhält sich gegen alkoholische Salzsäure ebenso, wie das active, jedoch krystallisirt die von der Bisnitrosylsäure abgespaltene Substanz, was sehr bemerkenswerth ist und hoffentlich gestatten wird, den Ort zu bestimmen, an welchem die Bisnitrosylgruppe dem Caron eingefügt ist.

Das Bisnitrosylcaron ist ein Derivat des unveränderten Carons, die optischen Eigenschaften des letzteren werden, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht, durch den Eintritt der Bisnitrosylgruppe nicht verändert.

#### Bisnitrin des Carons.

Das Bisnitrosylcaron wird von Natriumamalgam in ziemlich glatter Weise zu einem krystallinischen Körper reducirt, während die Caronbisnitrosylsäure bei der gleichen Behandlung unter Gasentwicklung vollständig zersetzt zu werden scheint. 4 g Bisnitrosylcaron wurden mit 30 g 96 procentigem Alkohol übergossen und mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 25° stieg, mit 100 g 3 procentigem Natriumamalgam behandelt. Nach 3stündigem Schütteln war alles Bisnitrosylcaron gelöst und die Operation beendet, was daran erkannt werden kann, dass die auf Wasserzusatz entstehende Trübung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vollständig verschwindet. Wasser fällt aus der alkoholischen Flüssigkeit ein krystallinisch erstarrendes Oel. Die 1.5 g betragende Krystallmasse wurde zur Reinigung in Aether gelöst, durch Zusatz von Ligroïn zur Verdunstung hingestellt. Es schieden sich farblose, weiche Blätter aus, die in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht und selbst in Ligroïn ziemlich leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da die Substanz bei 120° erweicht und erst bei 130° ganz geschmolzen ist. Die Analyse führte zu der Formel einer Hydrazoverbindung des Carons; da die Eigenschaften damit aber nicht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 355.

übereinstimmen, habe ich es vorgezogen, der Substanz den willkürlich gewählten Namen Bisnitrin zu geben. Dasselbe krystallisirt aus heissem Ligroin in Tafeln von annähernd regulär-sechseckigen Umrissen, gewöhnlich in einer Richtung verlängert. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Substanz schon nach wenigen Wochen unter Bildung einer schmierigen, gelben, stark nach Caron riechenden Masse.

Die Analyse stimmte überein mit der Formel:  $C_{20}H_{32}N_2O_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 72.29, H 9.64, N 8.43.

Gef. » » 72.39, 72.0, » 9.67, 9.89, » 8.65.

Charakteristisch für das Bisnitrin ist, dass es sich sehr leicht in verdünnten kalten Mineralsäuren löst, dadurch aber eine Veränderung erleidet, indem Alkalien eine schmierige, nicht krystallisirbare Masse ausfällen.

Rückbildung des *d*-Caron aus der Bisnitrosylverbindung.

Bei der Behandlung des Bisnitrosylcarons mit Natriumamalgam werden erhebliche Mengen von Caron zurückgebildet. Zur Gewinnung desselben braucht man nur die Flüssigkeit, welche von den Krystallen des Bisnitrins abfiltrirt ist, mit Wasserdampf zu destilliren.

Das übergegangene Oel giebt eine Semicarbazidverbindung, welche bei 167—169° schmilzt und in den charakteristischen Formen des *d*-Caronsemicarbazids krystallisirt.

#### Bisnitrosion des Carons.

Versetzt man eine Lösung der Caronbisnitrosylsäure in Soda mit einer Lösung von unterchlorigsauerm Natron, so scheidet sich ein krystallinisch erstarrendes Oel ab. Die Krystalle sind chlorfrei und lösen sich weder in Alkalien noch in Säuren. Leicht löslich in Chloroform, Ligroin fällt aus dieser Lösung das Bisnitrosion in schilf- oder farnkrautartigen, gezähnten, gerundeten Blättern, oft auch in warzenförmigen Aggregaten rhombischer Blättchen. Die Analyse stimmte ungefähr auf die Formel  $C_{20}H_{32}N_2O_4$

Analyse: Ber. Procente: C 65.94, H 8.79, N 7.69,

Gef. » » 65.53, » 8.83, » 7.81,

woraus hervorgeht, dass bei der Bildung des Bisnitrosions aus der Bisnitrosylsäure ein Stickstoffatom abgespalten wird. Die Substanz ist übrigens noch zu wenig untersucht worden, um mehr über die Constitution derselben sagen zu können.

Andere Derivate der Terpenreihe, welche vermuthlich eine analoge Constitution besitzen wie das Bisnitrosylcaron.

#### Nitrosomenthon.

Das Nitrosomenthon zeigt in Benzollösung eine Gefrierpunktsniedrigung (vergl. die Tabelle), welche es unzweifelhaft macht, dass ihm die verdoppelte Formel zukommt. Es wäre demnach als Bis-

nitrosomenthon zu bezeichnen. Analoge Derivate, wie die oben beschriebenen, haben bisher noch nicht dargestellt werden können. Die Bildung derselben scheint durch die Leichtigkeit, mit der Menthon abgespalten wird, erschwert.

#### Nitrosocarveol.

7 g Carveol wurden mit 5 g Amylnitrit vermisch im Kältegemisch abgekühlt und innerhalb 3 Stunden mit 10 Tropfen starker Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich ein farbloses Krystallpulver ab, das aus spitzigen, gerundeten Blättern besteht. Die Verbindung ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in Chloroform ziemlich schwer löslich, und wurde durch Fällen einer Chloroformlösung mit Methylalkohol gereinigt. Dieselbe schmilzt bei 133° unter Zersetzung, und gleicht so sehr in ihrem Verhalten den andern eben beschriebenen Nitrosoverbindungen, dass man sie ohne Zweifel in die Gruppe der Bisnitrosoverbindungen einreihen kann, obgleich die Analyse, welche zwei Procent Kohlenstoff zu wenig ergab, zeigte, dass die Substanz noch nicht rein war.

#### Nitrosodihydroeucarvon.

Diese schon in der siebenten Abhandlung erwähnte<sup>1)</sup> Substanz wird ebenso wie die vorhergehende dargestellt und bildet farblose Prismen, die sich bei 121—124° zersetzen. Eigenschaften wie die des Nitrosocarveols.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}ONO$ .

Procente: C 66.30, H 8.29.

Gef. » » 66.14, » 8.27.

Während die drei eben erwähnten Substanzen aller Wahrscheinlichkeit nach Bisnitrosylverbindungen sind, so ist dagegen das Nitrosopinen überhaupt keine Nitroso-, sondern ein Isonitrosoverbindung.

#### Nitrosopinen.

Heinrich Goldschmidt und Zürrer<sup>2)</sup> haben im Jahre 1885 das Nitrosopinen in ein Natriumsalz und einen Methyläther verwandelt und es daher als einen dem Carvoxim analogen, die Isonitroso-gruppe enthaltenden Körper angesprochen.

Wallach hat das Nitrosopinen sechs Jahre später trotzdem als eine wahre Nitrosoverbindung betrachtet<sup>3)</sup>, weil es, wie er sagt, von Säuren gar nicht angegriffen wird. Diese Beobachtung beruht auf einem Irrthum, da das Nitrosopinen beim Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht unter Hydroxylaminbildung gespalten wird. Erwärmt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure zum Sieden, so tritt nach

<sup>1)</sup> S. 1922.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2223.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1547.

sehr kurzer Zeit neben dem campherartigen Geruch des Nitrosopinens der des Carvacrols auf, und nach 1/2stündigen Kochen ist die Substanz fast glatt in Carvacrol und Hydroxylamin gespalten.

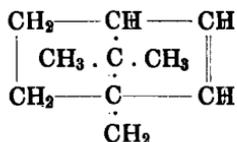
Nitrosopinen wurde mit dem 10fachen Gewicht verdünnter Salzsäure 1/2 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Zunächst löst es sich, dann beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung eines braunen Oeles, welches mit Wasserdampf abdestillirt, mit Aether aufgenommen und fractionirt wurde.

Der Siedepunkt wurde bei 234—236°, corr. auf Carvon, gefunden. Das Oel erstarrt im Kältegemisch und schmilzt wieder ungefähr bei 0°. Für Carvacrol wird der Siedepunkt 236.5 — 237° angegeben, ferner, dass es bei — 20° erstarrt und gegen 0° schmilzt.

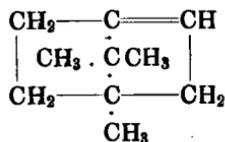
Um den strengen Beweis zu liefern, dass hier Carvacrol und nicht Thymol vorliegt, wurde folgendes Verfahren benutzt, welches ich zur Unterscheidung dieser beiden Phenole empfehlen kann. Eine alkalische, sehr verdünnte Lösung des Phenols wird mit etwas Natriumnitrit versetzt, angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Ist Carvacrol oder Thymol vorhanden, so bilden sich bräunliche oder gelbe Nadeln, welche in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Essigsäure ausgefällt werden. Ist die zu untersuchende Substanz Thymol, so fällt ein fester amorpher Niederschlag von Nitrosothymol, ist sie Carvacrol, so scheiden sich Oeltropfen aus, die sich sehr schnell in deutlich erkennbare Nadeln verwandeln. Diese Probe ergab mit aller Bestimmtheit, dass beim Kochen des Nitrosopinens mit verdünnten Säuren nur Carvacrol entsteht.

Die eben beschriebene Entstehung von Carvacrol ist von Bedeutung. Wallach<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass das Pinennitrosochlorid inactives Pinen liefert und daher noch die Pinen-Gruppe enthält. Hieraus folgt, dass die von Bredt<sup>2)</sup> aufgestellte Pinenformel unrichtig ist, da sie zu einem Nitrosochlorid führen müsste, welches bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Thymol und nicht Carvacrol liefern würde.

Zum besseren Verständniss lasse ich hier die Formelbilder folgen, welche Bredt dem Camphen und dem Pinen beigelegt hat:



Bredt'sches Camphen  
könnte Thymol oder Carvacrol  
liefern



Bredt'sches Pinen  
müsste Thymol liefern

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 344.

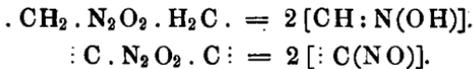
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 3057.

bemerke dabei aber, dass ich nicht etwa der Meinung bin, die Bredt'sche Camphenformel sei der richtige Ausdruck für die Constitution des Pinens, da dies mit dem Verhalten dieser Körper gegen Oxydationsmittel nicht in Einklang zu bringen ist, und ziehe es vor, an dieser Stelle darüber gar nichts zu sagen.

Das Nitrosopinen erinnert in seinem Verhalten gegen heisse verdünnte Säuren an das Isocarvoxim, welches unter diesen Umständen ebenso in Carvacrol und Hydroxylamin zerfällt. Das von Wallach<sup>1)</sup> durch Reduction und darauf folgende Oxydation des Nitrosopinens erhaltene Keton scheint nicht die Muttersubstanz des Nitrosopinens zu sein, da es ein Oxim von ganz anderen Eigenschaften liefert. Es dürfte daher wohl bei einer der genannten Operationen eine Umlagerung stattgefunden haben. Von besonderem Interesse wäre es, nach dem vorigen zu erfahren, ob dies Keton von Wallach, welches die Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$  besitzt, sich in Thymol oder Carvacrol umlagern lässt, oder ob es einer ganz anderen Gruppe angehört.

Pinennitrosochlorid und Limonennitrosochlorid sind  
Bisnitrosylderivate.

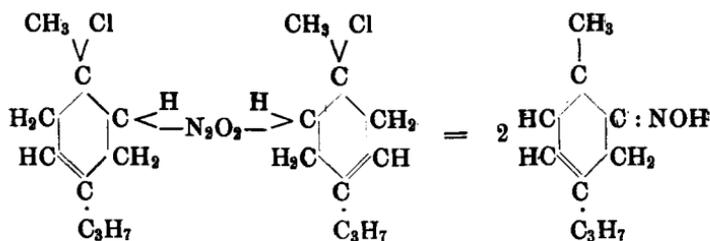
Wenn man das Verhalten des Bisnitrosylcarons und des Bisnitrosylbenzyls gegen Alkalien vergleicht, so ergibt sich ein erheblicher Unterschied, indem ersteres äusserst beständig ist, letzteres dagegen leicht in Benzaldoxim zerfällt. Diese Verschiedenheit erklärt sich leicht, wenn man berücksichtigt, dass die Bisnitrosylgruppe im Benzylderivat an einem primären, im Caronderivat dagegen wahrscheinlich an einem tertiären Kohlenstoffatom befindlich ist, so dass in letzterem Falle die Bildung eines Oximes überhaupt unmöglich erscheint, wie folgende Formeln zeigen:



Die tertiäre Verbindung kann, wie man sieht, bei einem analogen Zerfall nur eine wahre Nitrosoverbindung liefern.

Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint nun das Verhalten des Pinen- und des Limonennitrosochlorides gegen Alkalien leicht verständlich. In beiden ist die Bisnitrosylgruppe vorhanden, sie befindet sich aber an einem secundär gebundenen Kohlenstoffatom, und es muss daher durch Spaltung dieser Gruppe ein Ketoxim entstehen, was auch thatsächlich der Fall ist, da Limonennitrosochlorid Carvoxim, Pinennitrosochlorid das als Oximidoverbindung erkannte Nitrosopinen liefert. Ich erkläre diesen Vorgang beim Limonennitrosochlorid folgendermaassen:

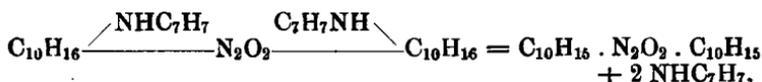
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 149.



Hiermit stimmt auch das durch Erniedrigung des Schmelzpunktes gefundene Moleculargewicht allerdings nicht genau, aber doch so weit, dass an dem Vorhandensein einer Bisnitrosylgruppe nicht wohl ge- zweifelt werden kann.

Nach der vorstehenden Gleichung erfolgt die Bildung des Car- voxims aus dem Limonennitrosochlorid in zwei von einander unab- hängigen Reactionen, Spaltung der Bisnitrosylgruppe und Abspaltung von Chlorwasserstoff. In der That beobachtet man auch bei der Ein- wirkung von alkoholischem Kali auf Limonennitrosochlorid die Bil- dung eines intermediären, öligen Körpers.

Als Wallach das Pinennitrolbenzylamin einer Temperatur von  $180^\circ$  ansetzte<sup>1)</sup>, destillierte Benzylamin über, und es hinterblieb ein über  $300^\circ$  schmelzender, in Alkohol fast unlöslicher Körper, der die Zusammensetzung des Nitrosopinens besitzt. Der vorhin aufgestellten Theorie gemäss sollte dieser Bisnitrosylpinen sein oder eine isomere Bisnitrosylverbindung:



den Eigenschaften nach scheint sich aber ein noch höheres Polymeri- sationsproduct gebildet zu haben. Interessant wäre es, zu untersuchen, ob dasselbe durch alkoholisches Kali in Nitrosopinens gespalten wird.

Wallach hat ferner Benzoylverbindungen der Nitrosochloride dargestellt<sup>2)</sup>, indem er dieselben in ätherischer Lösung mit Benzoyl- chlorid digerirte. Da diese aber sehr langsam entstehen, er liess beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur 8—14 Tage auf einander einwirken, so ist mir wahrscheinlich, dass hierbei eine Sprengung der Bisnitrosylverbindung in 2 Moleküle eines Oxims statt- gefunden, aus welchem dann eine Benzoylverbindung entstehen konnte. Es würde dies genau dem Verhalten des Bisnitrosylbenzyls entsprechen, welches nach Behrend und König beim Kochen mit Eisessig in Benzaldoxim zerfällt. Die Wallach'schen Beobachtungen sprechen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 268, 220.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 175.

daher nicht gegen die Richtigkeit der Annahme, dass die Nitrosochloride eine secundär gebundene Bisnitrosylgruppe enthalten<sup>1)</sup>).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass aller Wahrscheinlichkeit nach folgende 3 Klassen von Bisnitrosylverbindungen existiren:

I. Primäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Bisnitrosylbenzyl.

II. Secundäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Limonen-nitrosochlorid.

III. Tertiäre Bisnitrosylverbindungen. Beispiel: Bisnitrosylcaron.

Es erübrigt nur noch die Beziehungen derselben zu den wahren Nitrosoverbindungen zu betrachten.

#### Die wahren Nitrosokörper.

Im Jahre 1888 warf Victor Meyer<sup>2)</sup> die Frage auf, ob die von ihm entdeckten Pseudonitrole wahre Nitrosokörper seien. Da nach seiner Ansicht eine unüberwindliche Abneigung in der Natur gegen die Bildung wahrer Nitrosokörper, bei denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, besteht, zweifelte er auch daran, dass das von mir entdeckte Nitrosobenzol ein wahrer Nitrosokörper sei.

Diese Frage trat in ein neues Stadium, als von Johannes Thiele und mir die blauen Nitrosochloride des Tetramethyläthylens und des  $A^{4, (8)}$ -Terpenolacetates entdeckt wurden. Diese Verbindungen zeigten nicht nur grosse Flüchtigkeit, sondern spalteten auch mit der grössten Leichtigkeit unter Rückbildung der Muttersubstanz Nitrosylchlorid ab. Dass ihnen die einfache Molecularformel zukommt, geht auch aus dem in der Tabelle durch Schmelzpunktserniedrigung bestimmten Moleculargewicht des  $A^{4, (8)}$  Terpenolacetats hervor. Hiernach hat man nicht den mindesten Grund daran zu zweifeln, dass diese blauen Verbindungen wahre Nitrosokörper sind. Victor Meyer hatte auf Grund der von Roland Scholl<sup>3)</sup> entdeckten Bildungsweise der Pseudonitrole aus den Acetoximen die ersteren als die Salpetersäureester der Acetoxime angesprochen. Indessen wird diese Ansicht durch die Beobachtungen von Möhlau und Carl Hoffmann<sup>4)</sup> über die Bildung von Unterchlorigsäureestern beim Zusammenreffen von unterchloriger Säure und Acetoximen in hohem Grade

<sup>1)</sup> Wallach hat durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Amylen-nitrosat Körper erhalten, welche er als bi- und trimoleculare Oxime beschreibt. Dieselben sind wahrscheinlich Bis- und Ternitrosylamylen. Vergl. Ann. d. Chem. 262, 339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1293.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 506.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 1506.

zweifelhaft, da diese Autoren fanden, dass neben der Bildung des farblosen Unterchlorigsäureesters die einer blauen Verbindung hergeht, welche sie allerdings nicht isoliren konnten. Ich habe nun die Bildung solcher blau gefärbter Körper bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Menthonoxim, der Oximidosäure, welche durch Spaltung des Menthons mit salpetriger Säure entsteht, und des Diketohexamethylen-dioxims beobachtet, und hoffe diese Frage aufklären zu können, da die letztere Verbindung krystallinisch ist. Für die wahrscheinlichste Erklärung halte ich, dass die unterchlorige Säure die Isonitrosogruppe in die wahre Nitrosogruppe verwandelt, indem das Chlor neben dieselbe tritt, so dass Verbindungen erzeugt werden, welche den Pseudonitrolen nach Victor Meyer's ursprünglicher Ansicht entsprechen:



Wenn sich dies bestätigt, so würde die früher von Victor Meyer ausgesprochene Ansicht, dass die wahren Nitrosokörper wenigstens im flüssigen Zustande blau — beim Nitrosobenzol grün — gefärbt sind, sich von Neuem bewahrheiten, und man würde sie demnach ohne weiteres von den Bisnitrosylverbindungen, welche sämmtlich ungefärbt sind, unterscheiden können.

Ueber die Umwandlung der einfachen Nitroso- in die Bisnitrosylverbindungen, und umgekehrt, werde ich später berichten.

#### Moleculargewichtsbestimmungen der Bisnitrosyl- und der wahren Nitrosoverbindungen.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Moleculargewichtsbestimmungen hat Hr. Dr. Villiger ausgeführt.

Die Gefrierpunkterniedrigung wurde in Benzol ausgeführt, weil mehrere von den angewandten Substanzen in Eisessig zu wenig löslich sind.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Villiger für die mir bei dieser Untersuchung gewährte treffliche Hülfe meinen besten Dank aus.

#### Moleculargewichtsbestimmungen.

Lösungsmittel: Benzol. Formel:  $\frac{49 \cdot p}{c} = m$ .

p = Substanz in 100 Teilen Lösungsmittel.

c = Gefrierpunkterniedrigung.

I. Naphtalin m = C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> = 128.

Lösungsmittel κ	Substanz κ	p	c°	m
18.26	0.0697	0.3828	0.178	105.4
	0.4128	2.2669	0.948	117.2
	0.6877	3.7765	1.548	119.5
	1.1580	6.3591	2.547	122.3

II. Nitrosomenthon  $m = (C_{10}H_{17}NO_2)_2 = 366$ .

Lösungsmittel g	Substanz g	p	c <sup>0</sup>	m
17.13	0.1407	0.8214	0.113	356.2
	0.2959	1.7274	0.250	338.6
	0.4628	2.7016	0.409	323.7
III. Nitrosocarone $m = (C_{10}H_{15}NO_2)_2 = 362$ .				
19.50	0.0564	0.2892	0.045	315.0
	0.1538	0.7887	0.123	314.2
	0.2891	1.4826	0.230	315.9
	0.3995	2.0488	0.314	319.7
IV. d-Limonennitrosochlorid ( $\alpha$ - u. $\beta$ -) $m = (C_{10}H_{16}NOCl)_2 = 403$ .				
19.68	0.0539	0.2739	0.046	291.7
	0.1081	0.5493	0.090	299.1
	0.1692	0.8597	0.129	326.6
	0.2420	1.2297	0.179	336.6
V. Blaues Terpeneolacetatnitrosochlorid $m = (C_{12}H_{20}NO_3Cl) = 261.5$ .				
17.29	0.0670	0.3875	0.088	215.8
	0.1923	1.1122	0.242	225.2
	0.3629	2.0990	0.443	232.2
	0.5398	3.1221	0.646	236.8

## 142. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zehnte vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eing. am 29. März).

## Adolf Baeyer und Ferdinand Henrich: Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

Im Folgenden sind einige Beobachtungen beschrieben, welche als Ergänzung der schönen und ausführlichen Untersuchungen von Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> über das Pulegon betrachtet werden mögen. Diese Autoren geben pag. 5 an, dass sich das Pulegon nicht mit Bisulfit verbindet. Verfährt man indessen ähnlich wie Semmler es beim Tanacetone vorgeschrieben, so erhält man eine Bisulfitverbindung. 100 ccm Oleum Pulegii werden mit 200 ccm Bisulfitlösung und 50 bis 60 ccm Alkohol hingestellt. Nach 2—3 Tagen beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche durch Umschütteln beschleunigt wird, und nach 10 Tagen so weit vorgeschritten ist, dass die ganze Masse zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die nach dem Absaugen mit Alkohol und Aether gewaschenen Krystalle bilden lange verfilzte

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 1.