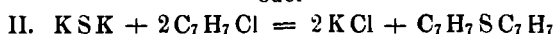
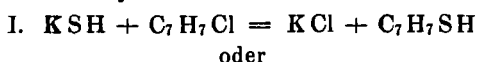


geschwefelten Producte wieder unverändert ausgefällt werden können. Hierbei wird der grösste Theil der Sulfoharnstoffe und Thiobiurete wiedergewonnen, während nur ein geringer Theil eine Zersetzung erleidet, welche sich durch eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Ansäuern der alkalischen Lösungen zu erkennen giebt. Soll die Entschwefelung aber eine endgültige sein, so muss der Schwefel dem Alkali entzogen und in unlöslicher Form niedergeschlagen werden und das kann sehr passend und bei niedriger Temperatur durch Benzylchlorid nach einer der Gleichungen



geschehen. Es empfiehlt sich in Mengenverhältnissen, welche der Gleichung II entsprechen, zu arbeiten, da das Benzylsulfid wegen seiner Krystallisirbarkeit und seiner Unlöslichkeit in Alkalien leichter abgetrennt werden kann als das Mercaptan oder dessen Disulfid. Die bei diesen Reactionen beobachtete Neigung der Benzylgruppe zum Schwefel gewinnt an Interesse durch die jüngst von Otto und Gustav Fischer (diese Berichte 28, 879) einerseits und Otto Dimroth und Johannes Thiele (diese Berichte 28, 914) andererseits veröffentlichten Beobachtungen. Diese Forscher erhielten bei der Reduction von *p*-Nitrobenzylacetat und *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure und darauffolgendes Entzinnen mit Schwefelwasserstoff statt der erwarteten schwefelfreien Producte *o*- und *p*-Diamidobenzylsulfid. Demnach kommt nicht nur der Benzylgruppe selbst, sondern auch den substituirtten Benzylgruppen eine ausgesprochene Verwandtschaft zum Schwefel zu.

Freiburg i. Bg. Chem. Lab. der med. Fac. (Prof. Dr. E. Baumann) im Mai 1895.

## 261. O. Wallach: Ueber Limonennitrosochloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In seiner letzterschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> theilt Hr. v. Baeyer durch Dr. Villinger ausgeführte Moleculargewichtsbestimmungen von *d* Limonennitrosochlorid mit<sup>2)</sup>, welche »allerdings nicht genau, aber doch so weit stimmen, dass an dem Vorhandensein einer Bisnitrosylgruppe nicht wohl gezweifelt werden kann«<sup>3)</sup>. Ich möchte in Bezug

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 63.).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 652.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 649.

hierauf mittheilen, dass ich schon vor mehr als 5 Jahren zu einem etwas abweichenden Resultat gekommen bin, das bisher allerdings nur an nicht allgemein zugänglicher Stelle veröffentlicht worden ist.

Als ich fand, dass das von Tilden entdeckte Limonennitroschlorid in zwei ganz verschiedenen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) Modificationen besteht, handelte es sich darum, die Ursache der Isomerie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung aufzudecken.

Dass keine chemische Isomerie vorliegt, war leicht zu zeigen<sup>1)</sup>. Es konnte der Unterschied demnach nur auf Stereoisomerie beruhen, oder darauf, dass die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Verbindung verschiedene Moleculargrösse aufweisen<sup>2)</sup>. Das Verhalten der beiden Nitroschloride schien mir am meisten für die Richtigkeit der letzteren Annahme zu sprechen. Ich habe daher s. Z. Hrn. G. Macheleidt veranlasst, die Frage experimentell zu prüfen. Die Ergebnisse sind in dessen Inauguraldissertation<sup>3)</sup> veröffentlicht worden.

Im Lauf des verflossenen Winters habe ich gemeinsam mit Hrn. Timmermann die Nitroschloride des Limonens von Neuem nach einigen Richtungen hin zum Gegenstand der Untersuchung gemacht, auf die ich nachher kurz zurückkomme.

Ich führe zunächst die betreffende Stelle aus Macheleidt's Dissertation aus dem Jahre 1890 (S. 36) an:

›Bestimmung des Moleculargewichts von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Limonennitroschlorid nach der Raoult'schen Gefrierpunktmethode. . . . In Ermangelung eines besseren Lösungsmittels musste Benzol gewählt werden, in welchem bekanntlich nach Raoult und Beckmann viele Stoffe die Neigung zur Bildung doppelter oder noch complicirterer Moleküle zeigen: Gleichwohl liess sich unzweifelhaft ein verschiedenes Verhalten der beiden Verbindungen constatiren, wie nachfolgende Tabellen beweisen:

$\alpha$ -Nitroschlorid.		
g	t	M
0.144	0.140	289.32
0.409	0.383	300.38
1.685	1.330	356.37
$\beta$ -Nitroschlorid.		
g	t	M
0.274	0.195	395.25

Als Lösungsmittel wurde in beiden Fällen 17.42 g Benzol angewandt.

Aus der Formel  $C_{10}H_{16}NOCl$  berechnet sich das Moleculargewicht 201. Während die  $\beta$ -Verbindung auch bei der geringen Concentration deutlich bimolecular ist, befindet sich die  $\alpha$ -Verbindung bei ent-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 172.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1560.

<sup>3)</sup> Göttingen 1890.

sprechender Concentration in einem merklich weit vorgeschrittenen Dissociationszustande und würde bei grösseren Verdünnungen normale Werthe liefern. Man kann hierin wohl eine Bestätigung der Annahme erblicken, dass die  $\beta$ -Verbindung doppelte Moleculargrösse besitzt wie die  $\alpha$ -Verbindung.

Villiger fand nun bei seinen Bestimmungen das Moleculargewicht des Nitroschlorids bei steigender Concentration:

M	291.7	299.1	326.6	336.6.
---	-------	-------	-------	--------

Es ist aber nicht ersichtlich, ob er die Isomeren getrennt untersucht hat. Daher lassen es die l. c. aufgeführten Werthe unentschieden, ob das  $\alpha$ -Nitroschlorid wirklich bimolecular ist. Da das für das  $\beta$ -Nitroschlorid (in Benzollösungen) nach Macheleidt's Bestimmung unzweifelhaft ist, würden Villiger's Zahlen — falls man eben voraussetzen darf, dass er ein Gemenge unter Händen hatte — im Gegentheil ebenfalls einen Beleg dafür abgeben, dass das Limonen- $\alpha$ -Nitroschlorid monomolecular ist.

Um die Frage womöglich zur bestimmten Entscheidung zu bringen habe ich Hrn. Timmermann jetzt veranlasst, eine neue Versuchsreihe auszuführen. Die  $\alpha$ -Verbindung kam in frisch dargestellten, durchsichtigen Krystallen zur Verwendung, welche vollkommene Garantie der Reinheit boten, die  $\beta$ -Verbindung war sorgfältig von jeder Spur  $\alpha$ -Nitroschlorid befreit.

Zunächst kam die Siedepunktmethode in Anwendung. Als Lösungsmittel dienten 35.6 g Benzol. Die moleculare Siedepunkterhöhung des Benzols ist 26.7. Die Versuche ergaben:

$\alpha$ -Nitroschlorid.

g	t	M
0.1770	0.055	241
0.4495	0.145	233

Nun kann man einwenden, dass das gegen erhöhte Temperatur etwas empfindliche  $\alpha$ -Nitroschlorid beim Siedepunkt des Benzols vielleicht zum Theil zersetzt werde, und dass daher auf die eben mitgetheilten Zahlen nicht viel zu geben sei. Deshalb ist auf die Gefrierpunktmethode zurückgegriffen, diesmal aber unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel und Einhaltung der bei Verwendung dieses Körpers nothwendigen Cautelen. Besonders zu berücksichtigen war ausserdem, dass das Nitroschlorid, das sich in warmem Phenol mit grüner Farbe löst, nach einiger Zeit durch das Lösungsmittel zersetzt wird, was sich durch Eintreten einer Braunfärbung bemerklich macht. Man muss die Ablesungen daher beendet haben, ehe der Farbumschlag erfolgt und muss für jede Bestimmung frisches Phenol verwenden.

E für Phenol = 36.2.

$\alpha$ -Nitrosochlorid.

1. 15.9 g Phenol	g	t	M
	0.127	0.158	182
2. 23.25 g Phenol	g	t	M
	0.282	0.243	180
3. 24.83 g Phenol	g	t	M
	0.1281	0.105	176

$\beta$ -Nitrosochlorid.

1. 28.19 g Phenol	g	t	M
	0.104	0.07	186
2. 23.90 g Phenol	g	t	M
	0.256	0,22	176

Dagegen ergab eine nochmalige Bestimmung für das  $\beta$ -Chlorid in Benzollösung:

18.24 g Benzol	g	t	M
	0.320	0.21	409

Das  $\beta$ -Nitrosochlorid erweist sich also in Benzollösungen — übereinstimmend nach der älteren und neuen Bestimmung — bimolecular, in Phenollösungen monomolecular. Das ganz reine  $\alpha$ -Nitrosochlorid verhält sich in Phenollösungen ebenso wie die  $\beta$ -Verbindung, in Benzollösungen zeigt es sich gegenüber dieser jedenfalls in einem fortgeschritteneren Dissociationsstadium.

Mir scheint, dass diese Resultate ganz gut mit der früher von mir geäußerten Vermuthung in Einklang zu bringen sind, nach welcher  $\alpha$ - und  $\beta$ -Limonennitrosochlorid sich durch verschiedene Moleculargröße in festem Zustand unterscheiden. Reagiren thun jedoch beide Körper als monomoleculare Verbindungen. Sie geben beide dieselben Derivate<sup>1)</sup>, aber meist in je zwei (chemisch oder sterisch) verschiedenen Modificationen, die ich auch wieder als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen unterschieden habe.

Am Beispiel der aus den Nitrosochloriden leicht darstellbaren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrolanilide habe ich früher schon nachgewiesen, dass beide Basen dieselbe Moleculargröße besitzen<sup>2)</sup>. Die folgenden, gleichfalls von Hrn. Timmermann nach der Siedepunkts- und Gefrierpunktsmethode ausgeführten Bestimmungen zeigen, dass beide Anilide selbst i Benzollösung monomolecular erscheinen.

$\alpha$ -Limonennitrolanilid, M = 258.

Siedepunktsmethode. Lösungsmittel 35.6 g Benzol,

g	t	M
0.2150	0.058	278
0.3450	0.085	304

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 172.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 188.

Gefrierpunktmethode. Lösungsmittel bei Best. 1 = 18.4 g,  
bei Best. 2 = 17.6 g Benzol.

	g	t	M
1)	0.101	0.100	267
	0.086	0.088	272

$\beta$ -Limonennitrolanilid, M = 258.

Siedepunktmethode. Lösungsmittel 35,6 g Benzol.

	g	t	M
	0.202	0.06	253
	0.480	0.145	248

Gefrierpunktmethode. Lösungsmittel 35.6 g Benzol.

	g	t	M
	0.104	0.110	263

Hr. Timmermann hat, wie schon bemerkt, im vorigen Semester auch einige Versuche über die Bildungsbedingungen der Limonen-nitrosochloride angestellt und dabei hat sich Folgendes ergeben: Wenn man von der früher von mir mitgetheilten Vorschrift <sup>1)</sup> insofern abweicht, dass man statt einer Salzsäure von 1.155 spec. Gew. eine solche von 1.19 anwendet, um die Reaction zwischen dem Limonen und Alkylnitrit auszulösen, so wird die Entstehung des Reactionsproducts nach zwei Richtungen beeinflusst. Einerseits wird nämlich die Ausbeute an Nitrosochlorid viel geringer, andererseits wird das Verhältniss, in dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrosochlorid entstehen, zu Gunsten des Letzteren in auffallender Weise verschoben <sup>2)</sup>. — Dies Ergebniss stimmt vollkommen mit meinen früheren Beobachtungen, dass, falls man zwecks Gewinnung der Nitrosochloride, die von mir herrührende Methode der Darstellung mit Hilfe von Alkylnitrit benutzt, Bildung und Ausbeute an Nitrosochlorid in jedem einzelnen Fall von der richtigen Dosirung der Salzsäure abhängig ist. Allgemeine Vorschriften lassen sich nicht geben, da fast jede Verbindung bezüglich der Bedingungen, unter denen sie geeignet ist NOCl aufzunehmen, ein etwas anderes Verhalten zeigt. Regel ist nur, dass man die nöthige Menge Salzsäure dem Reactions-gemisch nie zu schnell hinzufügen darf. Ich habe die richtige Dosirung immer dadurch erreicht, dass ich sehr concentrirte Salzsäure mit einer durch einen Vorversuch festgestellten zweckentsprechenden Menge Eisessig verdünnte. Wo die zur Verwendung kommenden Producte gegen Salzsäureüberschuss besonders empfindlich sind, wird die neulich von v. Baeyer vorgeschlagene Modification, statt Salzsäure Acetylchlorid anzuwenden, gewiss auch zu empfehlen sein.

Hr. Timmermann hat auch die Versuche über die Benzoylirung des Limonennitrosochlorids wiederholt. Die früher diesbezüglich gemachten Angaben <sup>3)</sup> konnten vollkommen bestätigt werden, insbesondere

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 109.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 174.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 270, 175.

die, dass das Benzoylirungsproduct aus Nitrosochlorid nicht identisch ist mit benzoylirtem Hydrochlorcarvoxim. Ferner ist neu festgestellt worden, dass die Benzoylverbindung aus Nitrosochlorid beim Kochen mit Natriumalkoholat Carvoxim liefert, nicht etwa Isocarvoxim, wie man für möglich halten konnte.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch einen anderen Punkt berühren. v. Baeyer schreibt mir die irrthümliche Beobachtung zu <sup>1)</sup>, dass Nitrosopinen beim Erwärmen mit Säuren nicht angegriffen wird. Ich habe aber überhaupt keine Experimentaluntersuchung über das Verhalten des Nitrosopinens nach dieser Richtung ausgeführt, sondern nur gelegentlich eines Vortrages <sup>2)</sup>, um das Nitrosopinen zu charakterisiren, sein Verhalten nach den Angaben <sup>3)</sup> des Entdeckers Tilden geschildert. Uebrigens ist auch die Angabe Tilden's über die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Nitrosopinens, selbst gegen conc. Schwefelsäure, nicht unrichtig. Nur der Schluss, dass die Verbindung durch Säuren überhaupt nicht angreifbar sei, war irrig. Darauf hat schon vor einiger Zeit mein früherer Mitarbeiter Prof. Kremers aufmerksam gemacht. Kremers theilt die bemerkenswerthe Thatsache mit <sup>4)</sup>, dass Nitrosomenthon auch »sehr beständig gegen Schwefelsäure ist, aber mit Salzsäure erwärmt leicht unter Ketonbildung zerlegt wird«, und giebt an, dass Nitrosopinen mit Salzsäure gleichfalls unter Hydroxylaminbildung zerfällt. Gleichzeitig erinnert Kremers daran, dass ich des Auftretens eines Ketons <sup>5)</sup> bei der Zerlegung des Pinylamins Erwähnung gethan habe, das möglicherweise aus dem Nitrosopinen stammt. Der Ansicht v. Baeyer's, dass die Ueberführung des Nitrosopinens in Carvacrol als Beweis gegen die Richtigkeit der Bredt'schen Pinen-Formel verworthen werden könne, vermag ich mich übrigens nicht anzuschliessen. Da man weiss, dass Pinen durch verdünnte Säuren leicht in Limonen überzuführen ist, wird man auch in Rechnung ziehen müssen, dass Nitrosopinen unter dem Einfluss der Salzsäure erst eine Bindungsverschiebung unter Bildung eines Limonenderivats erleiden könnte, das sich dann in ein Carvon und weiter in Carvacrol verwandelt.

Endlich sehe ich mich veranlasst gelegentlich der Besprechung dieser Gruppe von Verbindungen ganz beiläufig zu erwähnen, dass die Beobachtung, dass intensiv blau gefärbte Körper entstehen, wenn man Substanzen, welche tertiäre Aethylenbindungen aufweisen, mit Oxyden des Stickstoffs in Berührung bringt, nicht von v. Baeyer und Thiele <sup>6)</sup> zuerst gemacht ist. Da meine diesbezüglichen Angaben ganz in Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 646.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1547.

<sup>3)</sup> Jahresb. d. Chem. f. 1875, S. 391. <sup>4)</sup> Am. Ch. Journ. 7, 16, 405.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 268, 209.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 27, 442, 456. 28, 650.

gessenheit gerathen zu sein scheinen, führe ich einige Sätze aus der betreffenden Abhandlung <sup>1)</sup> hier an.

» . . . Das Mitgetheilte genügt vollkommen, um zu zeigen, dass bei der Aufnahme von  $N_2O_4$  zu ungesättigten Verbindung die Bindung der Bestandtheile durchaus nicht immer in demselben Sinne erfolgt, sondern dass augenscheinlich der Bau des ungesättigten organischen Radicals für die Bildung des einen oder des andern Verbindungstypus bestimmend ist. Dasselbe gilt für die Aufnahme von  $N_2O_3$  . . . 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 Moleküls beschaffen sein muss, um zur Bildung von Nitrosaten oder Nitrositen zu disponiren oder unfähig zu sein.

Das Nitrosat bildende Amylen ist wahrscheinlich <sup>2)</sup> Trimethyläthylen  $(CH_3)_2C = CH(CH_3)$ . 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 die zwischen  $115 - 125^\circ$  siedende Fraction am reichsten an Monobromamylen zu sein. Dies Product zeigte ein sehr eigenenthümliches Verhalten. Mischt man es nämlich mit dem doppelten Volum Eisessig und leitet Stickstoffoxyde in die Lösung, so wird dieselbe blau; giesst man dann nach dem vollständigen Sättigen die Flüssigkeit ins Wasser, so scheidet sich ein mit etwas öligen Producten durchtränkter ultramarin-blau gefärbter Krystallbrei ab . . . u. s. f. 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 <sup>3)</sup> . . . Schliesslich sei noch auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht, die es hat, dass die Verbindungen, welche Nitrosate oder Nitrosite bilden, sich auch mit Nitrosochlorid vereinigen werden <sup>4)</sup> und zwar

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 241, 312.

<sup>2)</sup> In einer späteren Abhandlung (Ann. d. Chem. 248, 171) habe ich den strengen Beweis dafür geführt.

<sup>3)</sup> Die in Aussicht genommenen Versuche sind nur zum Theil durchgeführt, weil italienische Chemiker denselben Gegenstand in Angriff nahmen.

<sup>4)</sup> Für das Amylen habe ich das gleich darauf (Ann. d. Chem. 245, 246) nachgewiesen. Diese Thatsache scheint Hrn. Tilden entgangen zu sein, da er kürzlich das Amylennitrosochlorid und Amylennitrolpiperidid als neu beschrieben hat. (Journ. Chem. Soc. 1893, 1, 482; 1894, 325.)

zu Substanzen, welche an Stelle der (ONO<sub>2</sub>)- oder (ONO)-Gruppe Chlor enthalten und welche in Folge dessen die charakteristischen Reactionen jener Ester zeigen müssen«.

## 262. O. Hinsberg: Ueber einige Derivate des Diphenylsulfons und des Phenylnaphtylsulfons. II.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor einiger Zeit theilte ich der Gesellschaft mit<sup>1)</sup>, dass beim Zusammenbringen von Benzolsulfinsäure mit Chinonen (und chinon-ähnlichen Körpern, z. B. Nitrosodimethylanilin etc.) Abkömmlinge der aromatischen Sulfone entstehen.

Bei der näheren Durchforschung der Reaction warf sich zunächst die Frage auf, in wie weit dieselbe allgemein anwendbar ist und es hat sich dabei in Bezug auf Chinone etwa Folgendes ergeben:

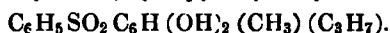
Sulfonderivate geben: 1) Benzochinon und die Alkyl- und Halogenderivate desselben, sofern im Benzolkern noch substituierbarer Wasserstoff vorhanden ist.

- 2) Andere Parachinone, z. B.  $\alpha$ -Naphtochinon.
- 3) Orthochinone, z. B.  $\beta$ -Naphtochinon.
- 4) Chinonimide, z. B. das Naphtolblau.

Keine Sulfonderivate geben alle Oxy- und Amidoderivate der oben genannten Chinone, z. B. Anilidochinonanilid, Oxy- $\alpha$ -Naphtochinon, Anilidonaphtochinon etc.

Selbstverständlich sind nicht alle Glieder der angeführten Körperklassen der Sulfinsäureprobe unterzogen worden und es ist daher möglich, dass für die erwähnten Regeln in Zukunft noch Ausnahmen constatirt werden.

### Dioxymethylpropyldiphenylsulfon,



Man trägt feingepulvertes Thymochinon in eine kalte wässrige Lösung von Benzolsulfinsäure ein und schüttelt während einiger Minuten, wobei sich die Krystalle des Chinons in nahezu farblose Flocken verwandeln. Dieselben werden abfiltrirt und aus mässig verdünnter Essigsäure krystallisirt; man erhält so farblose Kryställchen des substituirten Hydrochinons, welche bei 136° schmelzen und schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Die Verbindung zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des früher be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3259.