

Cyclamiretin, das dritte Spaltungsproduct des Cyclamins, scheint seiner Zusammensetzung nach mit dem Rochleder'schen¹⁾ Sapogenin identisch zu sein. Es stellt eine amorphe, in Wasser unlösliche, in Aethylalkohol und Aether leicht lösliche Substanz dar, welche bei 215^o zu schmelzen anfängt und deren Zusammensetzung C₁₄H₂₂O₂ ist.

C₁₄H₂₂O₂. Ber. C 75.60, H 9.99.
Gef. » 75.47, » 9.86.

Um die Menge einzelner Spaltungsproducte zu ermitteln, wurde eine abgewogene Menge von Cyclamin mit 10-proc. Schwefelsäure in einer Druckflasche im Wasserbade durch 3 Stunden erhitzt. Das ausgeschiedene Cyclamiretin wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen; seine Menge betrug 42.2 pCt. des in Arbeit genommenen Cyclamins. Die Pentose wurde in einem Theile des Filtrats durch Destillation mit Salzsäure bestimmt und ihre Menge gleich 24.2 pCt. des ursprünglichen Materials gefunden; in einem zweiten Theile des Filtrates wurden durch Gährung 32 pCt. Glucose nachgewiesen. Man kann also nach diesen Thatsachen schliessen, dass die Hydrolyse des Cyclamins nach der Gleichung



vor sich geht. Die Rotation der bei der vollkommenen Hydrolyse des Cyclamins erhaltenen Zuckerlösung entspricht ziemlich der oben angeführten Gleichung, wenn man annimmt, dass der abgespaltenen Pentose die erwähnte Rotation zukommt.

Die nähere Erforschung dieser Pentose und des Cyclamiretins behalte ich mir vor. Gleichzeitig bin ich auch mit dem Studium des Glykosides der Primulawurzel, das mit Cyclamin identisch sein soll, und der verschiedenen Saponine, welche bei der Destillation mit Salzsäure sehr grosse Mengen Furfurol ergeben, beschäftigt.

315. Julius Schmidt: Zur Formel des Trimethyläthylen-Nitrosits, -Nitrosats und -Nitrosochlorids²⁾.

(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Es erscheint mir aus mancherlei Gründen müssig, auf die polemischen Ausführungen von Hrn. A. Hantzsch (diese Berichte 35, 4120 [1902]) über den im Titel enthaltenen Gegenstand näher einzugehen. Vielmehr beschränke ich mich darauf, im Nachfolgenden die Resultate mitzuthemen, welche die weitere experimentelle Verfolgung dieses Gegenstandes ergeben hat.

¹⁾ Ann. d. Chem. 185, 221.

²⁾ Man vergleiche J. Schmidt, diese Berichte 35, 2323, 2336, 3721, 3727, 3737 [1902]. A. Hantzsch, ebenda 2978, 4120.

Ich habe zunächst unter sehr verschiedenen Bedingungen versucht, durch Reduction des Trimethyläthylen-Nitrosits, -Nitrosats und -Nitrosochlorids Aminbasen zu erhalten. Die Versuche seien wegen der negativen Ergebnisse nur kurz angedeutet. Die Reduction der drei Verbindungen wurde sowohl in der Kälte als auch in der Wärme durchgeführt mit folgenden Reduktionsmitteln: Zinkstaub und Essigsäure, Natriumamalgam und Alkohol, Natriumamalgam und alkoholische Salzsäure, Jodwasserstoff, Jodwasserstoff und Phosphor, Schwefelwasserstoff. Es traten zwar stets Spuren von Aminbasen auf, aber in keinem Falle konnte, trotz Aufopferung von viel Material und Zeit, die zur Untersuchung nothwendige Menge derselben gesammelt werden; vielmehr war wie bei früheren Versuchen das vorwiegende, basische Product Ammoniak. Also die Haftenergie der Nitrosogruppe in diesen Verbindungen ist so gering¹⁾, dass diese Gruppe schon bei ganz vorsichtiger Reduction abgespalten wird. Auch bei der Reduction der entsprechenden desmotrop-isomeren Oxime tritt als basisches Product vorwiegend Ammoniak statt der zu erwartenden Aminbasen auf.

Ferner suchte ich die in Frage kommenden Verbindungen mit Benzylcyanid und *p*-Nitrobenzylcyanid zu condensiren. Die erhaltenen negativen Resultate sprechen nicht gegen meine Auffassung, da bis jetzt nur bewiesen ist, dass die genannten Reagentien mit gewissen aromatischen Nitroverbindungen Condensationsproducte liefern²⁾.

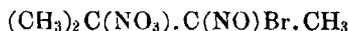
Von besonderem Interesse schien mir sodann die Beantwortung der Frage: Was für Verhältnisse werden beim Nitrosit, Nitrosat oder Nitrosochlorid auftreten, wenn man im Trimethyläthylen das tertiäre Wasserstoffatom durch Halogene oder durch Kohlenwasserstoffradicale substituirt? Nach den von mir angenommenen Formeln ist die beim Trimethyläthylen-Nitrosit, -Nitrosat und -Nitrosochlorid auftretende Isomerieerscheinung auf die Wanderung eines Wasserstoffatoms entsprechend dem Schema $\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{N:O} \end{matrix} \longrightarrow \text{>C:N.OH}$ zurückzuführen. Sie muss also zum Verschwinden kommen, wenn dieses leicht bewegliche Wasserstoffatom durch Halogene oder durch Kohlenwasserstoffreste

¹⁾ Die Verbindungen verhalten sich also ganz analog den vor kurzem von Bamberger entdeckten Nitrosoaldehydrazonen von der Formel $\text{R.C(NO):N.NH.C}_6\text{H}_5$. Aus diesen löst sich die Nitrosogruppe schon bei der Einwirkung siedenden Aethers in Form von Stickoxyd los. Diese Berichte **36**, 59, 348 [1903].

²⁾ Man vergl. F. Sachs, diese Berichte **32**, 2341 [1899]; **33**, 959 [1900]; **34**, 118, 489 [1901]. Hr. F. Sachs hatte die Liebenswürdigkeit, mich auf diese Reaction besonders aufmerksam zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

ersetzt wird. Nach der Auffassungsweise von Hantzsch wäre die bei den genannten Verbindungen aufgefundene Isomerieerscheinung zu deuten als »neue Isomerie zwischen einer sogenannten molekularen Verbindung (im Sinne der alten Ausdrucksweise) und einer einheitlichen Strukturverbindung«; sie wäre demnach unabhängig von der Anwesenheit des oben näher bezeichneten Wasserstoffatoms im Molekül, und es läge kein Grund vor, dass sie bei Substitution desselben zum Verschwinden käme.

Ich suchte die obige Frage zu beantworten, indem ich zunächst die Einwirkung von Stickoxyden auf Monobromtrimethyläthylen von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}.\text{CH}_3$ studirte. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Abhandlung eingehend beschrieben. Hier sei nur hervorgehoben, dass das Nitrosat



erhalten wurde, das nur in einer einzigen Modification existirt. Alle Versuche, dasselbe in ein Isomeres umzulagern, waren vergebens. Auch das Nitrosochlorid des Monobromtrimethyläthylens, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl}.\text{C}(\text{NO})\text{Br}.\text{CH}_3)$, über das ich später eingehender zu berichten gedenke, konnte nur in einer Form erhalten werden.

Bei der Wechselwirkung zwischen nitrosen Gasen und Tetramethyläthylen, die den Gegenstand der übernächsten Abhandlung bildet, erhielt ich weder Nitrosit noch Nitrosat, sondern nur Verbindungen, die für die vorliegende Frage weiter keine Bedeutung haben. Die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Tetramethyläthylen ist schon von J. Thiele¹⁾ studirt worden und liefert das blaue Tetramethyläthylen-nitrosochlorid, das, wie ich mich noch einmal überzeugte, gleichfalls nicht in ein Isomeres umgelagert werden kann.

Wenn man nun auch aus negativen Versuchsergebnissen — Ausbleiben einer Isomerieerscheinung — keinen strengen Beweis für eine Strukturformel ableiten kann, so muss doch zugegeben werden, dass auch die eben angeführten Resultate gegen die Auffassungsweise von Hantzsch sprechen und mit der meinigen in bestem Einklang stehen.

Für die Letztere kann als weitere experimentelle Stütze angeführt werden, dass nach Untersuchungen von Bamberger und Seligman²⁾ Trimethyläthylen-Nitrosochlorid, -Nitrosobromid und -Nitrosat dasselbe Verhalten gegen Ameisensäure zeigen wie gewisse unzweifelhafte Nitrosoverbindungen.

Man wird also bei objectiver Beurtheilung all' dieser und der in meinen früheren Abhandlungen erörterten Verhältnisse ungezwungen

¹⁾ Diese Berichte 27, 454 [1894].

²⁾ Diese Berichte 36, 700 [1903].

dazu geführt, Trimethyläthylen-Nitrosit, -Nitrosat und -Nitrosochlorid sehr einfach als Nitrosoverbindungen aufzufassen, welchen die früher von mir aufgestellten Formeln zukommen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

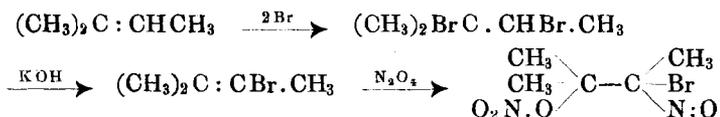
316. Julius Schmidt und Percy C. Austin:

Ueber das Monobromtrimethyläthylennitrosat¹⁾ [2-Methyl-3-Brom-3-Nitrosobutanol(2)-Nitrat].

(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Die Verbindung hat Wallach²⁾ schon vor längerer Zeit in unreinem Zustande in Händen gehabt.

Das für die Darstellung des Nitrosats nothwendige Monobromtrimethyläthylen haben wir in analoger Weise bereitet wie Wallach²⁾. Es ist nicht nothwendig, dasselbe in vollkommen reinem Zustande zu isoliren. Man stellt zunächst durch Addition von Brom an Trimethyläthylen³⁾ das Dibromtrimethyläthylen her und zersetzt dasselbe mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali. Das entstehende, in Wasser unlösliche Oel besteht aus einem Gemenge. Die zwischen 110° und 130° siedende Fraction desselben ist am reichsten an Monobromtrimethyläthylen und liefert beim Behandeln mit nitrosen Gasen das Nitrosat in unreinem Zustande:



Zu 100 ccm = 67 g in der Kältemischung gut gekühltem Trimethyläthylen lässt man allmählich 154 g ebenfalls in einer Kältemischung gekühltes, reines, trocknes Brom tropfen. Trotz der guten Kühlung ist eine Bromsubstitution nicht ganz zu verhüten, und es entweichen fortwährend geringe Mengen von Bromwasserstoff. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird die schwach rothbraune Flüssigkeit mit einer Lösung von 54 g Aetzkali in 500 ccm 96-procentigem Alkohol versetzt, wobei sich sogleich reichliche Mengen von Bromkalium abscheiden. Das Filtrat vom Bromkalium wird im geräumigen Scheidetrichter mit 1500 ccm Wasser vermischt.

¹⁾ Man vergleiche die vorstehende Abhandlung.

²⁾ Ann. d. Chem. **241**, 312 [1887].

³⁾ Auch das billigere Amylen kann Verwendung finden, doch werden die Ausbeuten dann geringer.