

stimmende Zahlen. An der Luft sind sie ziemlich beständig, wenngleich sie bei längerem Liegen auch theilweise verwittern. In wässriger Lösung mit Allylamin behandelt, wird die Substanz in die bereits beschriebene rothe Verbindung  $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_3H_5 \cdot NH_2$ , umgewandelt, welche sich ihrer Schwerlöslichkeit wegen in der Kälte leicht in charakteristischen, verfilzten Nadeln anscheidet.

Die

Methylamin-Verbindung,  $\left( \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right) N_2 Cu \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot 3H_2O$ ,

bildet kleine violette Krystalle und ist der Ammoniakverbindung in allen Stücken, auch in der Zusammensetzung ganz ähnlich. Zum Schluss seien noch folgende Beobachtungen erwähnt. Ersetzt man Kupferchlorid durch Nickelchlorid, so erhält man mit Aethylamin, Allylamin etc. eine Reihe gelb gefärbter Succinimidderivate. Ihre Zusammensetzung ist indessen noch nicht ermittelt worden.

Andererseits bekommt man aus Succinimid, Kupferchlorid und Kali eine gut krystallisirende Substanz von ziegelrother Farbe. Vielleicht gehört dieselbe in die Reihe der von Schiff<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindungen, durch deren Entstehen die Biuretreaction der Eiweisskörper bedingt wird. Es muss indessen bemerkt werden, dass unsere kaliumhaltige Verbindung in Wasser und Alkohol mit blauer, nicht mit rother Farbe löslich ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die sämmtlichen übrigen, in dieser Mittheilung beschriebenen Kupferverbindungen. Ob dieser Unterschied in der Farbe zwischen den festen und den gelösten Substanzen etwa auf Dissociationserscheinungen beruht, muss zur Zeit dahingestellt werden.

Mit weiterer Untersuchung der hier kurz skizzirten, complexen Verbindungen bin ich gegenwärtig beschäftigt.

### 231. L. Tschugaeff: Ueber einige Derivate des Thujons<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 2. April 1904.)

Vor einiger Zeit<sup>3)</sup> habe ich in diesen »Berichten« über einen linksdrehenden Kohlenwasserstoff Mittheilung gemacht, welcher von mir aus dem leicht zersetzlichen Antheil des Thujylxanthogensäuremethylesters,  $C_{10}H_{17}O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$ , dargestellt und als bicyclisches Thujen angesprochen wurde.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 299, 236; diese Berichte 29, 1 [1896].

<sup>2)</sup> Auszug aus der Schrift des Verfassers: »Untersuchungen in der Terpen- und Campher-Reihe«. Moskau, 1903 (Kap. VI).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3118 [1900].

Bald darauf habe ich erkannt<sup>1)</sup>, dass der schwer zersetzliche Antheil des Thujylxanthogenats bei der Destillation einen anderen und zwar stark rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  liefert, welchen ich auf Grund seiner Eigenschaften für ein ebenfalls bicyclisches Isomeres des linksdrehenden  $\alpha$ -Thujens hielt und mit dem Namen  $\beta$ -Thujen bezeichnete.

Um das  $\beta$ -Thujen in reinerem Zustande zu erhalten, habe ich eine grössere Menge von rohem Thujylxanthogensäureester bis auf einen kleinen (etwa  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Quantums betragenden) Rückstand durch vorsichtiges Erwärmen zersetzt. Der im Destillirkolben zurückgebliebene Ester wurde alsdann mit Wasserdampf behandelt, um flüchtige Zersetzungsproducte zu entfernen, der Rückstand in Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Entfernen des Lösungsmittels auf übliche Weise durch Erwärmen auf etwa  $210-230^{\circ}$  zersetzt. Der auf solche Weise erhaltene feste Kohlenwasserstoff wurde durch Schütteln mit 40-procentiger Natronlauge von Methylmercaptan befreit, mit Wasserdampf destillirt und schliesslich über Natrium rectificirt. Sdp.  $150-151^{\circ}$  ( $B = 750$  mm);  $[\alpha]_D = +77.43^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 0.8248$ ;  $d_4^{22} = 0.8232$ ;  $n_D^{22} = 1.44842$ . Aus diesen Zahlen berechnet sich die Molekularrefraction 44.26.

Daneben seien die Constanten des  $\alpha$ -Thujens angegeben:

Sdp.  $152-152.5^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 0.8275$ ;  $n_D^{20} = 1.45042$ .

Molekularrefraction 44.21. (Berechnet für einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  mit einer Aethylenbindung: 43.54, mit zwei Methylenbindungen 45.25.)

Auch Kondakow konnte meine Angaben über die Existenz von zwei isomeren Thujenen bestätigen<sup>2)</sup>.

Benutzt man als Ausgangsproduct frisch gereinigtes Thujon und sorgfältig fractionirten Thujylalkohol, so erhält man die eben erwähnten beiden Kohlenwasserstoffe ohne wesentliche Beimischungen höher und niedriger siedender Producte, wenigstens wenn man bei der Destillation des Xanthogensäureesters die von mir angegebenen Vorsichtsmaassregeln beachtet.

Die gleichzeitige Bildung von zwei isomeren Terpenen bei der Destillation des Thujylxanthogensäureesters lässt sich, worauf ich bereits früher<sup>3)</sup> hingewiesen habe, aus dem Umstande in befriedigender

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2279 [1901].

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1902, 720. Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 573. Die Angabe von Kondakow und Skworzow (Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 176), dass die in Frage stehende Thatsache zuerst von Kondakow beobachtet und von mir erst bestätigt worden ist, erscheint jedenfalls unzutreffend. Vergl. diese Berichte 34, 2279-2280 [1901], auch ibid. 33, 3120 [1900], Anmerk. <sup>1)</sup>.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2280 [1901].

Weise erklären, dass bei der Reduction des Thujons zwei stereoisomere Thujylalkohole entstehen können. Die Abspaltung des Xanthogensäurerestes kann demzufolge nach zwei verschiedenen Richtungen erfolgen<sup>1)</sup>.

Da die beiden Thujene, ihren physikalischen Eigenschaften zufolge, höchstwahrscheinlich denselben Thujonkern enthalten, so erscheint die Annahme naheliegend, dass sich dieselben nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden.

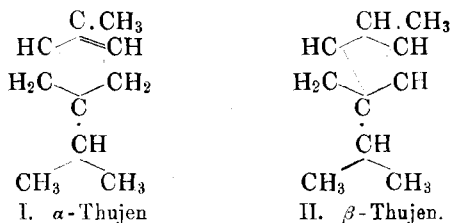
Mit einer solchen gegenseitigen Beziehung der beiden Kohlenwasserstoffe würde auch der geringe Siedepunkts-Unterschied, welcher zwischen dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujen vorhanden ist, in Einklang stehen, und ferner die folgende, von mir gemachte Beobachtung.

Lässt man bei sorgfältiger Kühlung überschüssige Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung auf  $\alpha$ -Thujen einwirken, so entsteht in ziemlich grosser Ausbeute das Dipentendibromhydrat. Schmp. 58–59°.

Ber. Br 53.91<sup>2)</sup>. Gef. Br 53.69.

Aus dem  $\beta$ -Thujen konnte ich dagegen kein krystallinisches Dibromid erhalten. Es entstehen ausschliesslich flüssige, bromhaltige Producte. Wenngleich dieses negative Ergebniss nicht als definitiv beweiskräftig<sup>3)</sup> angesprochen werden kann, scheint es dennoch darauf hinzuweisen, dass das  $\alpha$ -Thujen leichter in Derivate der Limonenreihe überführbar ist, als der isomere  $\beta$ -Kohlenwasserstoff.

Diese Ueberlegungen haben mich vor etwa einem Jahre veranlasst (Untersuchungen in der Terpen- und Campher-Reihe, S. 170) auf Grund der von Semmler aufgeklärten Constitution des Thujons folgende Structurformeln für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujen aufzustellen:



<sup>1)</sup> Aehnliche Verhältnisse sind in einer sehr interessanten Abhandlung Semmler's (diese Berichte 34, 108 [1901]) näher verfolgt worden.

<sup>2)</sup> Kondakow hat unabhängig von mir bei ähnlichen Bedingungen das Dipentenchlorhydrat erhalten, ohne indessen das ungleichartige Verhalten der beiden isomeren Thujene festzustellen (vergl. Chem.-Ztg. 1902, 720).

<sup>3)</sup> Der Versuch bedarf jedenfalls einer sorgfältigen Wiederholung in grösserem Maassstabe.

Entsprechen diese Formeln dem thatsächlich bestehenden Sachverhalt, so findet auch die verhältnissmässig geringere Beständigkeit desjenigen Antheils des Thujylxanthogensäureesters, welcher dem  $\alpha$ -Thujen entspricht und bei der Destillation zuerst zerstört wird, eine plausible Erklärung. Denn bekanntlich erfolgt die Wasserstoffabspaltung leichter von einem tertiär, als von einem secundär gebundenen Kohlenstoffatom.

Nun erhält die von mir geäusserte Ansicht in der kürzlich erschienenen Arbeit von Kondakow und Skworzow ihre vollkommene Bestätigung. Diese Forscher haben nämlich »verschiedene Fractionen des Thujens aus Xanthogenat mit Kaliumpermanganat von verschiedener Stärke oxydirt« und aus den Oxydationsproducten die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tanacetondicarbonsäuren und die Homotanacetondicarbonsäure isoliren können.

Das Auftreten dieser Säuren, welche bekanntlich auch bei directer Oxydation des Thujons entstehen, ist an und für sich interessant, da es nochmals die Thatsache bestätigt, dass die beiden Thujene unmittelbare Thujonderivate mit unverändertem, bicyclischem Kohlenstoffskelett darstellen.

Ferner ist es aber aus dem Vergleich der Structurformeln der beiden Säuren (nach Semmler):



IA.  $\alpha$ -Tanacetondicarbonsäure      IIA. Homotanacetondicarbonsäure.

mit meinen obigen Thujenformeln (I und II) sofort ersichtlich, dass die Entstehung der Säure IA nur aus dem  $\alpha$ -Thujen (Formel I) ungewohnter Weise verständlich ist. Andererseits kann die Säure IIA offenbar nur als ein Oxydationsproduct des  $\beta$ -Thujens (Formel II) angesehen werden.

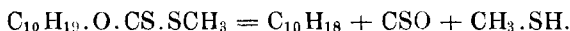
Mit diesen Verhältnissen stimmt auch die Angabe von Kondakow und Skworzow überein, dass die  $\alpha$ -Tanacetondicarbonsäure bei der Oxydation der hochsiedenden Thujenfraction (also  $\alpha$ -Thujen), die Homotanacetondicarbonsäure dagegen aus der niedrig siedenden (also aus  $\beta$ -Thujen) entsteht.

Als Nachtrag zu meinen Studien in der Thujonreihe mögen noch die folgenden Versuche beschrieben werden, welche von mir in der

Absicht unternommen wurden, den bisher unbekanntem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  darzustellen, welcher dem von Wallach entdeckten Isothujon und Thujamenthol entspricht und als Thujamenthen zu bezeichnen ist.

Als Ausgangsproduct wurde das Thujamenthol gewählt und zur Ausführung der Wasserabspaltung die Xanthogenreaction benutzt.

Das Thujamenthol wurde nach der Wallach'schen Vorschrift dargestellt und auf übliche Weise in die Verbindung,  $C_{10}H_{19}.O.CS.SCH_3$  <sup>1)</sup> übergeführt. Letztere zersetzt sich bei vorsichtiger Destillation nach der Gleichung:



Der durch Natronlauge, Wasserdampfdestillation und Rectificiren über Natrium gereinigte Kohlenwasserstoff siedete bei  $157-159^{\circ}$  (i. D., B = 750 mm) und zeigte:  $d_4^{20} = 0.8046$ ;  $n_D^{20} = 1.44591$ .

Für die Molekularrefraction berechnet sich aus diesen Zahlen 54.74, statt des theoretischen Werthes ( $C_{10}H_{18}$ ) 45.63. Optisch inactiv.

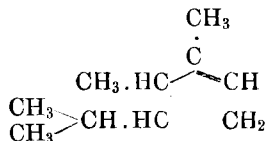
0.1706 g Subst.: 0.5431 g  $CO_2$ , 0.2018 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}$ . Ber. C 86.96, H 13.04.

Gef. » 86.82, » 13.14.

Von den chemischen Reactionen wurde nur das Verhalten zum Nitrosylchlorid untersucht. Mit Aethylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung zusammengebracht, liefert das Thujamenthen ein krystallisirtes Nitrosochlorid, und zwar, wie es scheint, mit guter Ausbeute. Leider hat die nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers bis zur Zeit unterbleiben müssen.

Die physikalischen Eigenschaften des Thujamenthens machen es sehr wahrscheinlich, dass in diesem Kohlenwasserstoff ein Pentamethylenderivat, vielleicht von der folgenden Constitution:



vorliegt.

Namentlich scheint auf diesen Umstand sein niedriger Siedepunkt, (Menthomenthen:  $167^{\circ}$ , Carvomenthen:  $174^{\circ}$ ), vielleicht auch sein spezifisches Gewicht, zu deuten.

<sup>1)</sup> Dieselbe stellt eine gelbliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit dar, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Das Verhalten des Thujamenthens spricht somit, ebenso wie viele andere, noch viel überzeugendere Thatsachen, zu Gunsten der Semmler'schen Thujonformel <sup>1)</sup>.

Moskau, März 1904.

### 232. E. Groschuff: Saure Nitrate.

#### Studien über die Löslichkeit der Salze. XIII.

[Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 31. März 1904.)

Unter den sauren Salzen einbasischer Säuren verdienen die sauren Nitrate besondere Aufmerksamkeit. Ditte <sup>2)</sup> giebt an, von Ammonium, Kalium, Rubidium und Thallium folgende saure Nitrate erhalten zu haben:  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ,  $2\text{RbNO}_3 \cdot 5\text{HNO}_3$ ,  $\text{TlNO}_3 \cdot 3\text{HNO}_3$ . Wells und Metzger <sup>3)</sup> erhielten dagegen statt des sauren Thalliumnitrats  $\text{TlNO}_3 \cdot 3\text{HNO}_3$  und statt des sauren Rubidiumnitrats  $2\text{RbNO}_3 \cdot 5\text{HNO}_3$  die Salze  $\text{TlNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ .

Während die neutralen Nitrate der Alkalimetalle auch in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser wohl untersucht sind, kennt man die Existenzbedingungen für die sauren Nitrate kaum, und insbesondere lassen auch die Angaben Ditte's noch manchen Zweifel übrig.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Gleichgewichtsverhältnisse der sauren Nitrate des Ammoniums und Kaliums kurz berichtet werden. Eine ausführliche Mittheilung, auf welche ich bezüglich der Einzelheiten verweise, wird an einem anderen Orte erscheinen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der sogenannten thermometrischen Methode ausgeführt, indem bestimmt wurde, bei

<sup>1)</sup> Eine eingehende Besprechung verschiedener Thujonformeln findet sich in meiner bereits erwähnten Schrift über Terpen- und Campher-Verbindungen. Auf dieselbe sei deshalb verwiesen.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 89, 576 und 641 [1879]; Ann. chim. phys. [5] 18, 320 [1879].

<sup>3)</sup> Am. Chem. Journ. 26, 271 [1901].