

1.0006 g Sbst.: 0.7059 g AgCl.

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 53.16. Gef. Ag 53.10.

Das so gewonnene Silbersalz diente mir jetzt zur Darstellung des Methylsulfonsäure-anhydrids nach folgendem Verfahren.

In einem Fractionirkolben wurde unter Vermeidung von Feuchtigkeit ein Gemisch von 8 g Methylsulfochlorid und 17 g (Theorie 14 g) fein zerriebenem methylsulfonsaurem Silber drei Stunden im Oelbade auf 160° erhitzt und darauf der Destillation im Vacuum unterworfen. Nachdem Spuren von unverändertem Chloride entfernt waren, destillirten unter 10 mm Druck constant bei 138° 12 g (Theorie 12.2 g) einer Flüssigkeit, die in der Vorlage sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Der erstarrte Körper, welcher das erwartete Anhydrid bildete, wurde durch Krystallisation aus Aether, in welchem er in der Siedehitze leicht löslich ist, gereinigt. Durch Abkühlung der warm gesättigten Lösung krystallisirt das Anhydrid in kleinen Prismen, welche sich leicht zu gestreiften Platten vereinigen.

Methylsulfonsäureanhydrid schmilzt bei 71° , ist in kaltem Aether wenig, in siedendem Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Von Alkohol und heissem Wasser wird es sofort, von kaltem Wasser nur langsam gespalten. Es zerfließt an der Luft. Die wässrige Lösung enthält Methylsulfonsäure, welche titirt wurde.

0.9302 g Sbst. brauchten 10.72 g n.-KOH. Ber.: 10.77 cem.

0.3099 g Sbst.: 0.1558 g CO_2 , 0.1038 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. C 13.78, H 3.47.

Gef. » 13.71, » 3.64.

Chemisches Laboratorium der Akademie Neuchâtel (Schweiz).

349. T. Amenomija: Zur Kenntniss des Terpinen-nitrosits.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 11. Mai 1905.)

Wie Harries¹⁾ gezeigt hat, reagirt das Mesitylnitrimin beim Erwärmen mit Salpetersäure unter Bildung einer Verbindung mit drei Stickstoffatomen. Es lag nahe, diese Reaction auf Nitrite der Terpenreihe auszudehnen. Inzwischen hat Wallach²⁾ das Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf α -Phellandrennitrit, welches von ihm schon früher³⁾ beobachtet wurde, genauer charakterisirt. Er fasst es als ein Trinitro-tetrahydrocymol der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ auf, Der Körper schmilzt bei $136-137^\circ$.

¹⁾ Ann. d. Chem. 319, 230 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 336, 20 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. 313, 351 [1900].

Wenn man Terpinennitrit in Eisessig löst, mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.4, erwärmt und das Reactionsproduct nachher in Wasser giesst, so erhält man in einer Ausbeute von 46 pCt. einen prächtig krystallisirenden Körper, der aus gew. Alkohol in eisblumenartigen Gebilden von schwach gelber Farbe ausschießt und bei ca. 73° schmilzt. Er wird nicht leicht von Aether, kaum von heissem Wasser aufgerommen.

0.1205 g Subst.: 0.1936 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1330 g Subst.: 17.5 ccm N (17°, 752.3 mm).

C₁₀H₁₅N₃O₆. Ber. C 43.93, H 5.53, N 15.38.

Gef. » 43.82, » 5.51, » 15.10.

Die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpinen- und α -Phellandren-Nitrit sind demnach isomer. Indessen scheinen sie structurverschieden zu sein, denn das vom Terpinennitrit sich ableitende Derivat ist kein Trinitrotetrahydrocymol, da man vermittelst Anilin nachweisen kann, dass in ihm eine leicht abspaltbare Gruppe, wahrscheinlich .O.NO, enthalten ist.

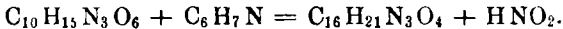
Durch Einwirkung von Anilin (2 Mol.) in Aether auf das in Aether suspendirte Nitroproduct in der Wärme entsteht ein dicker, brauner Syrup, welcher allmählich krystallisirt. Beim Reinigen mit warmem Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 145°. Ausbeute ca. 30 pCt. Der Körper ist schwer in Aether und Petroläther löslich. Beim Behandeln des Nitroproducts mit Anilin und Eisessig entsteht derselbe Körper.

0.1254 g Subst.: 0.2764 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1419 g Subst.: 16.4 ccm N (18°, 760.5 mm).

C₁₆H₂₁N₃O₄. Ber. C 60.14, H 6.63, N 13.19.

Gef. » 60.11, » 6.94, » 13.33.

Darnach scheint sich die Reaction folgendermaassen abgespielt zu haben:



Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.