

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;  
von *O. Wallach*.

[Sechshundsechzigste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 10. Februar 1904.)

**Ueber die Additionsproducte von  $N_2O_3$  und von  $NOCl$   
an ungesättigte Verbindungen.**

Beobachtungen über die Additionsfähigkeit von Verbindungen des Stickstoffes an Terpenkohlenwasserstoffe haben mich bereits vor einer längeren Reihe von Jahren<sup>1)</sup> dazu geführt, bei Körpern einfacher Constitution die entsprechenden Additionsproducte näher zu studiren. Neuerdings haben mich Umformungen, die am Phellandrennitrit verwirklicht wurden, veranlasst, die früheren Versuche wieder aufzunehmen. Während dieselben im Gange waren, sind von anderer Seite Arbeiten veröffentlicht, welche sich in ähnlicher Richtung bewegen, wie die hier eingeschlagene; auch haben sie in der Hauptsache zu denselben theoretischen Ergebnissen geführt. Wenn die im Laufe des letzten Jahres hier ausgeführten Untersuchungen trotzdem mitgetheilt werden, so geschieht es, weil sie das von anderer Seite Gefundene nach verschiedenen Richtungen ergänzen und zwar gerade nach solchen, welche auf das Verhalten einiger Terpenderivate ein neues Licht werfen.

Den nachfolgenden Betrachtungen sei es gestattet, eine kurze historische Einleitung voranzustellen, da neuere Veröffentlichungen den geschichtlichen Daten meines Erachtens nicht in allen Punkten Rechnung getragen haben.

<sup>1)</sup> Diese Annalen **239**, 54; **241**, 288; **248**, 163; **262**, 324.

Die Beobachtung der Additionsfähigkeit gewisser Kohlenwasserstoffe zu Stickoxyden geht bis auf das Jahr 1842 zurück (Cahours)<sup>2)</sup>. Die einfachste gut charakterisirte Verbindung der Gruppe ist aber 1860 von Guthrie<sup>3)</sup> in dem Additionsproduct von  $C_5H_{10}$  zu  $N_2O_4$  aufgefunden. Tilden<sup>4)</sup> hat zuerst die Additionsfähigkeit des Nitrosylchlorids erkannt, Toennies<sup>5)</sup> die Additionsproducte von  $N_2O_3$  zu einer Reihe ungesättigter aromatischer Verbindungen, namentlich zum Anethol, zuerst näher untersucht.

Die Constitution dieser Verbindungen war aber gar nicht oder falsch gedeutet worden. Speciell das Additionsproduct von Amylen zu  $N_2O_4$  wurde als Dinitroverbindung oder als Dinitrit des Amylenglycols angesehen. 1887 habe ich zuerst nachgewiesen<sup>6)</sup>, dass diese Auffassungen falsch waren, dass man es vielmehr in der Guthrie'schen Substanz mit einem eigenthümlichen Verbindungstypus zu thun hat, den ich als *Nitrosat* bezeichnet habe und dem ich, als ganz analog gebaut, *Nitrosite*, *Nitroschloride* und *Nitrosobromide*<sup>7)</sup> an die Seite gestellt habe<sup>8)</sup>.

Von vornherein habe ich das Amylennitrosat und die analog gebauten Verbindungen aber nur als Repräsentanten *einer* Gruppe von solchen Additionsproducten bezeichnet<sup>9)</sup> und hervorgehoben,

<sup>2)</sup> Vergl. Näheres diese Annalen **239**, 40.

<sup>3)</sup> Vergl. diese Annalen **116**, 248; **119**, 84.

<sup>4)</sup> Vergl. diese Annalen **245**, 245.

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1511 (1878).

<sup>6)</sup> Diese Annalen **241**, 288.

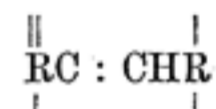
<sup>7)</sup> Diese Annalen **245**, 244, 246.

<sup>8)</sup> Wenn Wieland (diese Annalen **329**, 227) mir die Entdeckung der Nitrosate zuschreibt, so ist das nicht ganz richtig. Die ersten Nitrosate haben Guthrie und Maissen in den Händen gehabt. Ich habe die Verbindungen nur zuerst richtig interpretirt und benannt und die sehr verwickelte und seiner Zeit schwer verständliche Entstehungsweise der Maissen'schen Verbindungen aufgeklärt (1888). Vergl. diese Annalen **245**, 242.

<sup>9)</sup> Diese Annalen **241**, 289.

dass die Addition von  $N_2O_3$  und  $N_2O_4$  zu ungesättigten Verbindungen *nicht immer in demselben Sinne erfolgt*<sup>10)</sup>, und dass die Art, wie die Addition sich vollzieht, von der *Structur der angewandten Verbindung abhängig ist*<sup>11)</sup>.

Als ich festgestellt hatte, dass nicht alle aus Amylalkohol gewinnbaren Amylene zur Nitrosatbildung befähigt sind<sup>12)</sup>, handelte es sich zunächst darum, festzustellen, welches Amylen das Nitrosat bildende ist und in einer besonderen Arbeit wurde der Beweis geführt, dass dem *Trimethyläthylen* diese Eigenschaft zukommt<sup>13)</sup>. Damit war festgestellt, dass bei dem Vorliegen des *Verbindungstypus Trialkyläthylen*,  $R_2C:CHR$ , die Bildung eines wahren Nitrosats oder Nitroschlorids oder Nitrosits zu erwarten war, was sich, namentlich auch bei der *cyklischen Configuration*



in zahlreichen Fällen bewahrheitet hat (Limonen, Hydrochlorlimonen, Methylhexene, Trimethylhexene, Terpeneol, Pinol u. s. w.).

Die Verbindungen des sym. *Dialkyläthylentypus*  $RCH:CHR$  habe ich seiner Zeit nicht näher untersucht. Ueber diese und die vom *Monoalkyläthylentypus*  $RCH:CH_2$  abgeleiteten hat

<sup>10)</sup> Diese Annalen **241**, 289, 310, 323.

<sup>11)</sup> Diese Annalen **241**, 310—312: „Trotz dieser Versuche ist es aber doch nicht gesagt, dass *alle* durch Addition von  $N_2O_4$  oder  $N_2O_3$  zu ungesättigten Körpern entstehenden Producte Nitrosate oder Nitrosite sein müssten; im Gegentheil lässt sich das auf Grund der vorliegenden Thatsachen entschieden *verneinen*.“ . . . „Das Mitgetheilte genügt aber vollkommen, um zu zeigen, dass bei der Aufnahme von  $N_2O_4$  zu ungesättigten Verbindungen 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 anderen Verbindungstypus bestimmend ist. Dasselbe gilt für die Aufnahme von  $N_2O_3$ , wie aus der folgenden Abhandlung hervorgehen wird“ (1887).

<sup>12)</sup> Diese Annalen **248**, 162 (1888).

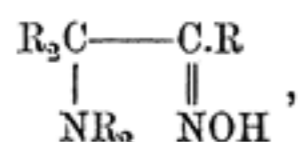
<sup>13)</sup> Diese Annalen **248**, 171.

später Angeli eingehende Arbeiten veröffentlicht<sup>14</sup>). Ueber das Verhalten einer Verbindung des tetrasubstituirten Aethylentypus, nämlich  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBrCH}_3$ , habe ich zuerst eine vorläufige Beobachtung mitgetheilt<sup>15</sup>). J. Schmidt hat vor kurzem über denselben Gegenstand eingehendere Versuche veröffentlicht<sup>16</sup>). Ueber die Reactionsfähigkeit einer Tetraalkyläthylenverbindung haben v. Baeyer und Thiele Genaueres ermittelt<sup>17</sup>).

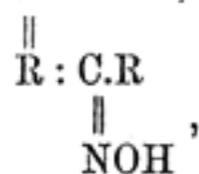
Was nun das Verhalten der vom Verbindungstypus *Trialkyläthylen* ableitbaren *Nitrosate* und *Nitrosochloride* betrifft, so ist dasselbe von mir systematisch festgestellt worden, namentlich nachdem es gelungen war, auch eine neue und bequeme *Darstellungsmethode* für Verbindungen dieses Typus auszuarbeiten<sup>18</sup>), (unter Verwendung von Amylnitrit oder Aethylnitrit und Salzsäure oder Salpetersäure in essigsaurer oder alkoholischer Lösung), wodurch manche dieser Verbindungen überhaupt erst zu leicht zugänglichen Körpern wurden.

Wie ermittelt wurde, gehören zu den *charakteristischsten Reactionen* der wahren Nitrosate, Nitrosite und Nitrosochloride

1) die Umsetzung mit Basen zu *Nitrolaminen*



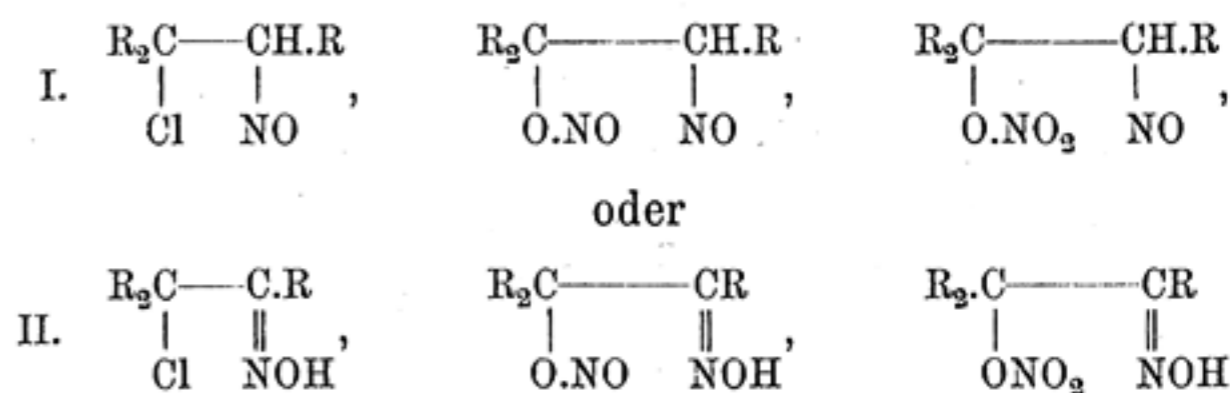
2) die Ueberführung in *ungesättigte Oxime*,



durch Abspaltung von einem Mol. Säure ( $\text{NO}_2\text{H}$  oder  $\text{HCl}$  oder  $\text{NO}_2\text{H}$ ). Die letztere Reaction hat sich, namentlich in neuerer

Zeit, als ganz besonders fruchtbar für die Realisirung von Umformungen erwiesen. Um so weniger möchte ich versäumen hervorzuheben, dass wir die erste Beobachtung nach dieser Richtung (Ueberführung von Limonennitrosochlorid in Carvoxim) H. Goldschmidt verdanken.

Auf Grund des festgestellten Verhaltens konnte im Beginn der Untersuchungen zwischen den beiden Formulierungen:



für die Ausgangsverbindungen eine Entscheidung nicht getroffen werden. Vielmehr wurde verschiedentlich hervorgehoben<sup>19</sup>), dass die Unlöslichkeit der Verbindungen in Alkalien für die *erste*, die eben besprochenen Reactionen, welche zu unzweifelhaften Isonitrosoverbindungen führten, mehr für die *zweite* Formel sprächen<sup>20</sup>) und in der Voraussicht, dass vielleicht beide Formen sich als existenzfähig erweisen möchten, vorgeschlagen, „die beiden Verbindungsformen als Nitrosate und Isonitrosate von einander zu unterscheiden“<sup>21</sup>).

Zur Erkenntniss der Ursache des beobachteten scheinbaren Widerspruchs im Verhalten haben dann die bekannten Untersuchungen v. Baeyer's geführt<sup>22</sup>), durch welche festgestellt wurde, dass die *festen*, krystallisirten und farblosen Nitrosochloride u. s. w. *bimolekular* sind und ihnen die Formel

<sup>14</sup>) Gazz. chim. **22**, II (1892), 325, 337, 445; **23**, II, 124, 165; **26**, I, 12; **29**, I, 275; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3995 (1891); **25**, 1956.

<sup>15</sup>) Diese Annalen **241**, 312 (1887).

<sup>16</sup>) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1768, 1775 (1903).

<sup>17</sup>) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 442, 455 (1894).

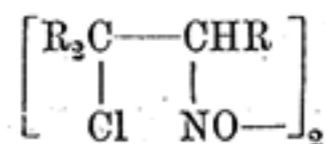
<sup>18</sup>) Diese Annalen **245**, 243; **253**, 250; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1312.

<sup>19</sup>) Diese Annalen **241**, 295, 316; **245**, 241; **248**, 172.

<sup>20</sup>) Auch die frühzeitig hervorgehobene Möglichkeit, aus einigen Nitrosochloriden und Nitrositen gut charakterisirte *Benzoylverbindungen* herzustellen, sprach mehr für Formel II. Vergl. diese Annalen **245**, 274 (1888); **270**, 175 (1892).

<sup>21</sup>) Diese Annalen **241**, 295 Anmerkung (1887).

<sup>22</sup>) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 641, 650, 1586 (1895); **29**, 1078 (1896).



zukommt, sie also als Bisnitrosochloride, Bisnitrosate u. s. w. zu bezeichnen sind. Sobald die Verbindungen in oben erörtertem Sinne in Reaction treten, werden sie aber *monomolekular* und verhalten sich dann wie Verbindungen der Formel II<sup>23)</sup>.

In Gemeinschaft mit Ad. Sieverts konnte ich später am Beispiel des *Pinolbisnitrosochlorids* nachweisen<sup>24)</sup>, dass die farblose Bisnitrosylverbindung auch schon in Lösung dissociirt und dann monomolekular und *blau* gefärbt ist und dass sie ferner beim Aufbewahren in eine isomere, farblose, monomolekulare Verbindung übergeht<sup>25)</sup>.

Vor Kurzem hat endlich F. Schmidt<sup>26)</sup> in einer ausführlichen Untersuchung am Beispiel einfacher Nitrosite u. s. w. die Existenz der monomolekularen<sup>27)</sup> neben den bimolekularen Formen unzweideutig festgestellt.

<sup>23)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1311, 1474.

<sup>24)</sup> Diese Annalen **306**, 279 (1898).

<sup>25)</sup> Diese Annalen **306**, 279: „Das nicht dissociirte Pinolbisnitrosylchlorid löst sich *farblos*, die monomolekulare Verbindung *blau*. Eine solche Voraussetzung lässt sich für eine ganze Reihe von farblosen Nitrosochloriden machen, welche mit blauer Farbe in Lösung gehen.“ Seite 281: „Mit Basen setzt sich das Pinolisonitrosochlorid zu Nitrolaminen um, welche sich als vollständig identisch erwiesen haben mit den Verbindungen, welche früher durch Wechselwirkung von Pinolbisnitrosochlorid und Aminen gewonnen wurden . . . . Man darf daraus schliessen, dass in Berührung mit Basen das Pinolbisnitrosochlorid zunächst in das monomolekulare Pinolisonitrosochlorid übergeht. Etwas Aehnliches darf man wahrscheinlich bei der Verwandlung *aller* Bisnitrosoverbindungen in Nitrolamine annehmen, da letztere nach den bisherigen Beobachtungen immer monomolekular sind.“

<sup>26)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1902) **35**, 2323, 2336, 3721, 3727, 3737; **36**, 1765, 1768, 1775.

<sup>27)</sup> Zu diesen siehe auch Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2978, 4120.

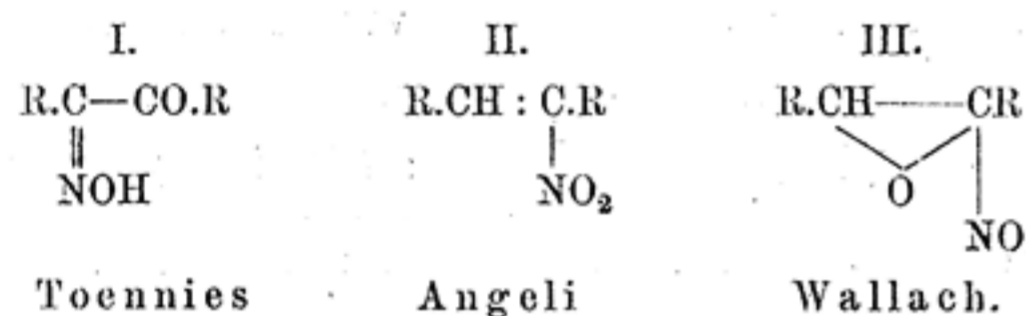
Während das Verhalten der Nitrosochloride, Nitrosate u. s. w., welche sich besonders bei Trialkyläthylenen leicht bilden, als ziemlich gut festgestellt gelten durfte, war das für die Additionsproducte zu den Verbindungen vom Typus RCH:CHR bei Beginn der nachfolgenden Arbeiten nicht in demselben Maasse der Fall, trotz des vorliegenden werthvollen Materials, welches wir Toennies und Angeli verdanken, und erst die kürzlich erschienenen reichhaltigen Untersuchungen von Wieland<sup>28)</sup> haben darin einen erheblichen Fortschritt gebracht. Die nachstehend mitzutheilenden Versuche waren aber bereits geraume Zeit vor Erscheinen der letzterwähnten Arbeiten im Gange, und, wie Eingangs bereits gesagt, durch die Erfahrungen veranlasst, welche bezüglich des Verhaltens des *Phellandrens* gesammelt worden waren. Für diesen Kohlenwasserstoff hatte ich aber bereits vor mehreren Jahren<sup>29)</sup> einwandfrei nachgewiesen, dass er die Bialkyläthylengruppirung  $\overbrace{RCH:CHR}$  im hydrirten Kohlenstoffringe enthält. Daher war es, um das Verhalten des Phellandrennitrits besser verstehen zu lernen, wünschenswerth geworden, die aller Voraussicht nach ganz analog gebauten Nitrite des *Anethols*, *Isosafrols*, *Isodimethyleugenols* und namentlich auch der *Indene* nach bestimmter Richtung mit dem Phellandrennitrit zu vergleichen. Und zwar wurde von vornherein das Hauptaugenmerk auf das Verhalten der Verbindungen gegenüber alkoholischem Alkali gerichtet. Die wahren Nitrosite würden mit diesem Reagens ungesättigte Oxime liefern müssen. Statt dessen entstehen *gelb gefärbte* Verbindungen (die sich auch mit Hülfe anderer Reagentien, z. B. Acetylchlorid, aus den Nitrositen darstellen lassen), für deren Constitution, als wir unsere Untersuchungen begannen, sich drei verschiedene Auffassungsweisen in der Literatur fanden. Toennies, welcher ein derartiges Product aus Anetholnitrit gewann<sup>30)</sup>, giebt ihm

<sup>28)</sup> Diese Annalen **328**, 154; **329**, 225 (1903).

<sup>29)</sup> Diese Annalen **313**, 357 ff. (1900).

<sup>30)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2983.

die Formel eines *Keto-Oxims* (I). Angeli<sup>31)</sup>, der die Verhältnisse namentlich beim Isosafrolnitrit eingehend studirte, schloss sich dieser Ansicht anfangs an<sup>32)</sup>, fasst es aber später (loc. cit.) als eine *ungesättigte Nitroverbindung* (II) auf und setzt sich damit in Uebereinstimmung mit einer Auffassung Pesci's<sup>33)</sup> bezüglich des analogen Spaltungsproductes aus Phellandrennitrit (des Nitrophellandrens). Ich kam, aus scheinbar zwingenden Gründen, die aber, wie nachher gezeigt werden wird, doch nicht massgebend sind, zu der Ansicht, dass man es speciell bei der Phellandrenverbindung mit einem *Nitrosooxyd* (III) zu thun habe<sup>34)</sup>. Diese drei verschiedenen Auffassungen lassen sich durch folgende allgemeine Formeln klar verdeutlichen:

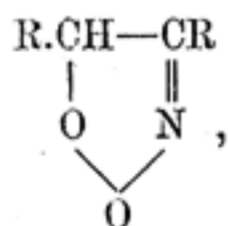


<sup>31)</sup> Gazz. chim. **26**, I, 11; **29**, I, 275 (1899).

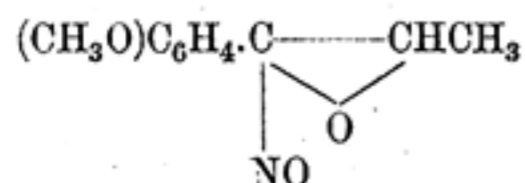
<sup>32)</sup> Gazz. chim. **22**, II, 446, 463.

<sup>33)</sup> Gazz. chim. **16**, 227 (1886). Pesci giebt aber keine Constitutionsformeln.

<sup>34)</sup> Diese Annalen **313**, 350, 360. Auf andere Formeln, die discutirt worden sind, wie



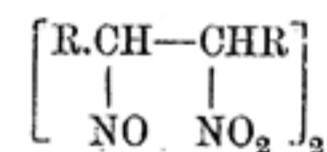
braucht nicht eingegangen zu werden. In der mir erst jetzt zugänglich gewordenen, unter Toennies' Leitung angefertigten Dissertation von Werner wird für die Verbindung aus Anethol die Formel



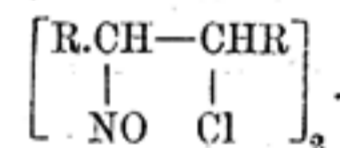
in Betracht gezogen, also auch die eines Nitrosoxyds.

Es hat sich nun herausgestellt, dass nur die Formel von Angeli allen Thatsachen gerecht wird. Zu derselben Formel wird auf Grund seiner Versuche auch Wieland geführt<sup>35)</sup>.

Die Schlüsse, welche sich daraus für die Constitution der zugehörigen *Nitrite* (oder *Pseudonitrosite*, wie sie Wieland jetzt nennt) ergeben, hat Wieland kürzlich in so ausführlicher und übersichtlicher Weise dargelegt<sup>35)</sup>, dass ich darauf verzichten kann, auf diesen Punkt näher einzugehen. Ich schliesse mich der Auffassung, dass man den Verbindungen die Formeln



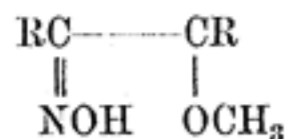
zuschreiben darf, an. Die entsprechenden Nitrosochloride erhalten dann die Formel



Bei dieser Annahme erklärt sich nun auch vollkommen folgende Thatsache, auf die bisher noch nicht aufmerksam gemacht worden ist.

Die Additionsproducte von NOCl, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu Verbindungen des Trialkyläthylentypus verhalten sich allen Reagentien gegenüber im Wesentlichen gleich. Man kann z. B. zu einem Oxim ebenso glatt gelangen, sei es, dass man von einem Nitrosochlorid oder von einem Nitrosat ausgeht. Das ist nun für die hier in Frage kommenden Verbindungen, die sich von RCH : CHR ableiten, *nicht* der Fall. *Nitrit* und *Nitrosochlorid* verhalten sich hier gegen Alkali (aber auch gegen Säureanhydride und Säurechloride) *ganz verschieden*. Während die *Nitrite* bei der Einwirkung z. B. von Natriummethylat unter Abspaltung von NOH in eine ungesättigte Nitroverbindung RCH : C(NO<sub>2</sub>)R übergehen, lassen sich die entsprechenden *Nitrosochloride* mit demselben Reagens in substituirte Oxime

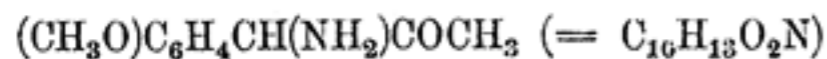
<sup>35)</sup> Diese Annalen **328**, 154; **329**, 225; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2558.



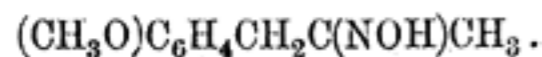
überführen.

Was nun die diesseitigen Versuche anbelangt, welche dazu führten, die von Angeli zuerst aufgestellte Formel II für die gelben Spaltungsproducte der Nitrite als die richtige anzuerkennen, so ist Folgendes darüber zu sagen.

Toennies hat bereits das gelbe bei 47° schmelzende Spaltungsproduct  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$  aus Anetholnitrit,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ , reducirt und glaubt dabei eine *Ketobase* erhalten zu haben, welcher er die Formel



zuschrieb. Daraufhin stellte er eine der Formel I entsprechende Constitutionsformel (siehe oben) für das Ausgangsmaterial auf. Es zeigte sich aber, dass die Annahme von Toennies auf einem Irrthum beruht. Allerdings erhält man bei der Reduction des bei 47° schmelzenden Körpers eine Verbindung von der Bruttoformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Dieselbe ist aber keine *Ketobase*, sondern ein *gesättigtes Oxim*:



Damit war die Toennies'sche Formel widerlegt. Die Formel III, die *Nitrosoxyd-Formel*, hatte ich nun für das gelbe Spaltungsproduct aus Phellandrennitrit aus dem Grunde bevorzugt, weil dieses bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium ein Gemenge von *Keton* und *sauerstofffreier Base* lieferte, welche, die eine Verbindung den Sauerstoff, die andere den Stickstoff an *ein und demselben* Kohlenstoffatom trugen. Dieser Thatsache schien die Nitrosoxyd-Formel gut Rechnung zu tragen<sup>36)</sup>, nicht aber die Formel einer ungesättigten Nitroverbindung. Denn wenn auch die Bildung einer Base aus einer Nitroverbindung selbstverständlich erschien, so leuchtete die Bildung eines Ketons daraus nicht ein. Nun hat sich aber herausgestellt, dass das eben erwähnte gesättigte Oxim (das

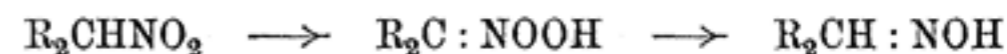
<sup>36)</sup> Diese Annalen **313**, 360.

bei der Reduction in eine gesättigte Base übergehen muss) sich ausserordentlich leicht unter Entstehung von Keton *hydrolytisch spaltet* und für die analog gebauten Oxime darf man dasselbe annehmen. So wird die *gleichzeitige Entstehung von Base*  $\text{R}'\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{R}$  und *Keton*  $\text{R}'\text{CH}_2\text{COR}$  erklärlich. Damit fallen die Gründe, welche früher für Formel III geltend gemacht wurden, fort und gleichzeitig die Bedenken gegen Formel II, welche im Uebrigen den bekannten Thatsachen am besten Rechnung trägt.

Für die Reducirbarkeit der ungesättigten Nitroverbindungen zu Oximen bietet nun die neueste Literatur schon eine Reihe von Beispielen, die zum Theil schon von Wieland<sup>37)</sup> erwähnt worden sind. Es handelt sich namentlich um die Arbeiten von Bouveault und Wahl<sup>38)</sup>, welche z. B. aus  $\beta$ -Nitrophenyläthylen,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHNO}_2$ , Phenylacetaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}:\text{NOH}$ , herstellen konnten.

Aber auch *gesättigte* Nitroverbindungen scheinen unter Umständen zu leicht hydrolytisch spaltbaren Oximen reducirbar zu sein. Gelegentlich hat Harries<sup>39)</sup> schon darauf aufmerksam gemacht, dass M. Konowaloff aus Nitrohexamethylen *Hexamethylenketoxim* und Hexamethylenaceton erhalten hat<sup>40)</sup> und Markownikoff aus „Nitrohexanaphten“ *Cyklohexanon*<sup>41)</sup>, wobei die Reaction auch durch das Oxim hindurchgehen muss. In all diesen Fällen entstand das *Keton* aber erst in *saurer* Lösung, während es beim Nitrophellandren in *alkalischer* Flüssigkeit gebildet wird, dafür fehlte es bis dahin noch vollkommen an einer Analogie.

Dass die Oximbildung aus den Nitroverbindungen sich gemäss des Vorgangs



<sup>37)</sup> Diese Annalen **328**, 180.

<sup>38)</sup> Chem. Centralbl. 1902, II, 21.

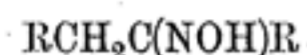
<sup>39)</sup> Diese Annalen **319**, 256.

<sup>40)</sup> Chem. Centralbl. 1899, I, 597.

<sup>41)</sup> Diese Annalen **302**, 18.

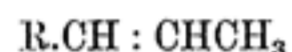
einfach deuten lässt, ist schon von anderer Seite hervorgehoben worden.

Die Ueberführung der Additionsproducte von Kohlenwasserstoffen  $RCH:CHR$  zu  $N_2O_3$  in ungesättigte Nitroverbindungen  $R.CH:C(NO_2)R$  und dieser weiter in gesättigte Oxime

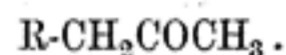


und die zugehörigen Ketone  $R.CH_2COR$  hat noch von einem besonderen Gesichtspunkte aus Interesse.

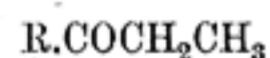
Geht man z. B. von Propenylderivaten der Benzolreihe aus, so kann man in ziemlich guter Ausbeute eine Verbindung



überführen in



Nun ist aber durch die Arbeiten von Wallach und Pond<sup>42)</sup>, sowie durch die gleichzeitigen von C. Hell<sup>43)</sup> schon früher der Nachweis geführt worden, dass man dieselben Propenylverbindungen durch die Bibromide hindurch leicht in die Ketone



verwandeln kann.

Man hat es somit ganz in der Hand, von einer Propenylverbindung  $R.CH:CHCH_3$  ausgehend, sich ein Keton mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung des Sauerstoffs zum Radical  $R$  zu verschaffen.

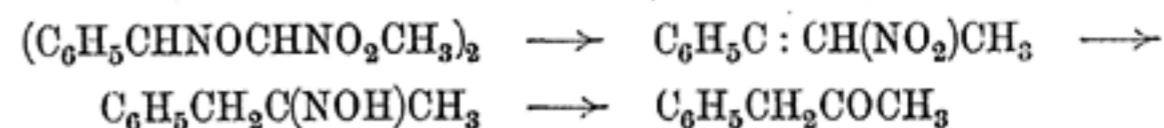
Gleichzeitig ist der Weg zur Lösung des Problems gewiesen, den Ketonsauerstoff einer Seitenkette von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Stellung oder umgekehrt zu verschieben und zwar in ganz ähnlicher Weise, wie ich eine solche Verschiebung des Keto-Sauerstoffatoms bei cyclischen Verbindungen erreicht habe<sup>44)</sup>. Man wird z. B. Phenyläthylketon,  $C_6H_5COCH_2CH_3$ , in Benzylmethylketon,  $C_6H_5CH_2COCH_3$ , verwandeln können, indem man das erstere Keton durch den Alkohol in das Propenylbenzol überführt,

<sup>42)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2714 (1895).

<sup>43)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2835 (1895).

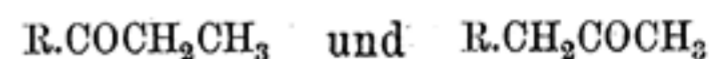
<sup>44)</sup> Diese Annalen **324**, 112; **329**, 368.

$C_6H_5COCH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH(OH)CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH:CHCH_3$ ,  
letzteres dann an  $N_2O_3$  addirt und wird weiter durch die Reactionsfolge



zu dem mit der Ausgangsverbindung isomeren Keton kommen.

Eine Reihe solcher isomerer Ketone



konnte nun hinsichtlich ihrer *physikalischen Eigenschaften* verglichen werden und es hat sich als Gesetzmässigkeit ergeben, dass die Ketone mit  $\alpha$ -Stellung des Sauerstoffs zum Arylradical sich durch *grössere Dichte, grösseres Brechungsvermögen* und *grösseres Dispersionsvermögen* vor den Ketonen mit  $\beta$ -Stellung des Sauerstoffatoms auszeichnen. Es ist das aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in welcher auch die Schmelzpunkte der zugehörigen *Oxime* und *Semicarbazone* Berücksichtigung gefunden haben<sup>45)</sup>.

Ketone	d	n <sub>D</sub>	Schmelzpunkte der	
			Oxime	Semicarbazone
$C_6H_5COCH_2CH_3$	1,012	1,5270	53—54 <sup>46)</sup>	176—177 <sup>o</sup>
$C_6H_5CH_2COCH_3$	1,003	1,5168	— <sup>47)</sup>	184—185 <sup>o</sup>
$C_6H_4(OCH_3)COCH_2CH_3$	1,082	1,5479	74 <sup>o</sup>	172—173 <sup>o</sup>
$C_6H_4(OCH_3)CH_2COCH_3$	1,070	1,5253	65—66 <sup>o</sup>	175 <sup>o</sup>
$C_6H_3(CH_2O_2)COCH_2CH_3$	1,210	1,5668	104 <sup>o</sup>	187—188 <sup>o</sup>
$C_6H_3(CH_2O_2)CH_2COCH_3$	1,203	1,5430	86—87 <sup>o</sup>	163 <sup>o</sup>

<sup>45)</sup> Die Angaben für d und n<sub>D</sub> gelten für t = 20<sup>o</sup>, die höher schmelzenden Ketone sind in überschmolzenem Zustande untersucht. Die Beobachtungen über das Dispersionsvermögen sind bisher nur orientirende gewesen und daher vorläufig fortgelassen.

<sup>46)</sup> Aus Petroläther umkrystallisirt. Trapezonjanz giebt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1427) 52—53<sup>o</sup> an.

<sup>47)</sup> Koib, diese Annalen **291**, 285, erhielt das Oxim nur flüssig.

## Experimenteller Theil.

### I. Ueber Verbindungen der Anethol-Reihe.

(Mitbearbeitet von Hans Müller.)

#### 1. Anetholnitrit<sup>48)</sup>.

Für die Darstellung dieser Verbindung wählt man am besten das Verfahren, welches auch für die Gewinnung des Phellandrennitrits am besten zum Ziele führt. In ein grosses Becherglas bringt man 200—300 ccm verdünnter Schwefelsäure und schichtet auf diese eine Auflösung von 20 g Anethol in einem Liter Ligroin. Nachdem die Flüssigkeiten in einer guten Kältemischung stark abgekühlt sind, lässt man durch einen Tropftrichter, der in die Säure taucht, eine concentrirte Natriumnitritlösung so schnell einfließen, dass durch das Ligroin beständig ein lebhafter Gasstrom hindurchgeht. Das Anetholnitrit beginnt sich alsbald in compacten Massen auszuscheiden und das Ligroin erscheint, sobald die schnell verlaufende Reaction beendet ist, klar. Man entnimmt das Nitrit alsbald der Flüssigkeit, knetet es, um anhaftende unorganische Salze zu entfernen, mit Wasser durch, saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol aus und zerreibt die Masse zur Beseitigung organischer Fremdstoffe schliesslich mit Aether. Das so hergestellte Präparat ist für die meisten Umsetzungen genügend rein, man kann es aber durch Lösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroin noch weiter reinigen. Man erhält es dann in Nadeln vom Schmelzp. 121°.

Nach dem eben beschriebenen Verfahren wurden leicht 40 pC. der Theorie an Nitrit gewonnen, während Wieland<sup>49)</sup> angiebt, dass die Ausbeute „selten 15 pC. überschreitet“.

<sup>48)</sup> Literatur: Toennies, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1845 (1880); **20**, 2982 (1887); Boeris, Gazz. chim. **23**, [2] 165; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, Ref. 891 (1893); H. Wieland, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3020 (1903); diese Annalen **329**, 261.

<sup>49)</sup> Diese Annalen **329**, 262.

#### $\beta$ -Nitroanethol und dessen Reduction.

Toennies hat bereits angegeben<sup>50)</sup>, dass bei der Behandlung von Anetholnitrit mit Acetylchlorid ein in schönen gelben Nadeln krystallisirender Körper entsteht. Man erhält diese Verbindung in sehr guter Ausbeute (90 pC.), wenn man in folgender Weise verfährt: Anetholnitrit wird in kleinen Portionen in überschüssiges Acetylchlorid eingetragen, wobei sich Salzsäureabspaltung bemerklich macht. Man zerstört nach beendigter Reaction überschüssiges Chlorid durch Schütteln mit kaltem Wasser, neutralisirt die vorhandene Essigsäure mit Soda und nimmt das ausgeschiedene gelbe Oel mit Aether auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche wird im Vacuum destillirt. Dabei bemerkt man zunächst Abspaltung von Essigsäure, dann destillirt zwischen 180° und 190° unter 12 mm Druck ein gelbes, bald erstarrendes Oel über, welches aus Methylalkohol in gelben, bei 47° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden kann.

0,1494 g gaben 0,3410 CO<sub>2</sub> und 0,0823 H<sub>2</sub>O.

0,1865 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 14° und 757 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	Gefunden
C	62,13	62,24
H	5,74	6,15
N	7,26	7,04

Die Verbindung hat also die bereits von Toennies (ohne Anführung von Analysenwerthen) angegebene Zusammensetzung.

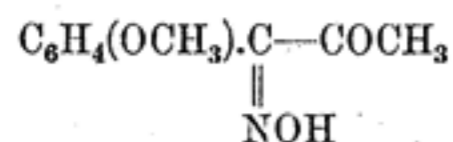
Essigsäureanhydrid zersetzt das Anetholnitrit beim Erwärmen in anderem Sinne als Acetylchlorid, jedoch kann man zu derselben Verbindung bei der Behandlung des Nitrits mit Natrium-methylat gelangen oder bei der Umsetzung mit alkoholischem Kali auf dem auch von Wieland<sup>51)</sup> eingeschlagenen Wege.

Toennies hatte für die gelbe, bei 47° schmelzende Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> die Formel

<sup>50)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2983 (1887).

<sup>51)</sup> Diese Annalen **329**, 264, 265.





angenommen. Angeli hatte später (loc. cit.) für Verbindungen ganz analoger Entstehung und analogen Verhaltens die Formeln ungesättigter Nitroverbindungen aufgestellt. Wieland schliesst auf Grund stichhaltiger Versuche neuerdings gleichfalls auf den Bau



Wie schon eingangs bemerkt, wurden unsere Versuche lange vor Erscheinen der letzteren Arbeit begonnen und richteten sich auf die Prüfung der Zulässigkeit der Formel von Toennies, welche nach den vorliegenden Angaben des Letzteren, die sich aber als nicht zutreffend erwiesen, gut gestützt erschien.

Die Richtigkeit der Toennies'schen Formel vorausgesetzt hätte sich die Verbindung mit Hydroxylamin glatt in ein Dioxim überführen lassen müssen und bei der Reduction — wie Toennies es auch angiebt — in eine Ketobase. Der Verlauf der Reaction war aber in beiden Fällen ein ganz anderer.

Digerirt man die gelbe, bei 47° schmelzende Verbindung mit einem kleinen Ueberschusse von Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so verschwindet nach einiger Zeit die anfangs gelbe Färbung der Lösung vollkommen. Destillirt man dann den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser, so fällt eine Verbindung ölförmig aus, die nach dem Ausäthern und Entfernen des Aethers erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man sie in Prismen vom Schmelzp. 61°.

0,1276 g gaben 0,2958 CO<sub>2</sub> und 0,0694 H<sub>2</sub>O.

0,1383 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )CH:NOH	
C	63,52	63,22
H	6,00	6,10
N	9,29	9,30

Danach lag *Anisaldoxim*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)CHNOH, vor. Zum Ueberflusse wurde die Verbindung noch durch Ueberführung in die bei 109° schmelzende *Benzoylverbindung* identificirt.

Es hatte also eine Spaltung der Ausgangsverbindung stattgefunden. Die Bildung von Anisaldoxim sprach aber noch keineswegs gegen die Toennies'sche Formel. Da nun die Spaltung augenscheinlich auf Rechnung des vorhandenen Alkalicarbonats zu setzen war, wurde jetzt eine alkoholische Lösung der gelben Verbindung mit Pottasche allein erwärmt. Es traten dieselben Erscheinungen ein: die Lösung entfärbte sich, als Reactionsproduct fand sich nunmehr aber nicht Anisaldoxim, sondern ein im Vacuum bei 130—140° übergehendes Oel vor, das durch den Geruch, sowie den Schmelzpunkt des daraus leicht zu gewinnenden *Oxims* (61°) und *Semicarbazons* (204°) als *Anisaldehyd* identificirt werden konnte. In der alkalischen Flüssigkeit liess sich ausserdem *salpetrige Säure* nachweisen.

Schon nach diesem Versuche erschien die Toennies'sche Formel unhaltbar. Er giebt nun aber weiter an, dass seine Verbindung beim Kochen mit Salzsäure ein *Diketon* liefern solle. Auch hier liegt ein Irrthum vor.

Wenn man die bei 47° schmelzende gelbe Verbindung eine Stunde mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler kocht und dann mit Wasserdampf destillirt, so geht etwas Ausgangsmaterial und daneben ein gelblich gefärbtes Oel über, das gleichfalls als *Anisaldehyd* charakterisirt werden konnte. Im salzsauren Rückstande liess sich allerdings *Hydroxylamin* nachweisen. Die Bildung des letzteren allein nöthigt aber keineswegs dazu, das Vorhandensein einer Oximgruppe anzunehmen. In einer bereits vor 20 Jahren auf Volhard's Veranlassung ausgeführten sehr gründlichen Arbeit über in der Seitenkette nitrirte ungesättigte Verbindungen hat Prieb's am Beispiel des *Phenylnitroäthylens*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH:CH.NO<sub>2</sub>, und des *Phenylnitropropylens*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH:C(NO<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>, gezeigt, dass diese

Verbindungen mit Säuren erwärmt Hydroxylamin liefern (neben Aldehyd oder Säure<sup>52)</sup>).

Wenn die grosse Aehnlichkeit, auch in den physikalischen Eigenschaften, welche die eben erwähnten, längst bekannten Nitrokörper mit dem Spaltungsproducte aus Anetholnitrit zeigen, schon für die Richtigkeit der Auffassung Angeli's sprach, dass man es hier mit der Nitroverbindung



zu thun habe, so wurde das durch den folgenden *Reductionsversuch* zur Gewissheit.

Je 3,5 g der Substanz wurden in 45 ccm Eisessig gelöst, 10 ccm Wasser hinzugefügt und zu der gut abgekühlten Masse unter beständigem Umschütteln 5 g Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen, so dass die Temperatur der Masse 0° nie überstieg. Die ursprüngliche gelbe Farbe der Lösung war dann verschwunden. Nun wurde mit Wasser sehr stark verdünnt und das sich abscheidende farblose Oel mit Aether aufgenommen und der ätherischen Lösung die mit aufgenommene Essigsäure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Dann wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet und nach Entfernung des Aethers im Vacuum destillirt. Zwischen 160° und 170° ging eine fast farblose Substanz über, die nach einiger Zeit erstarrte und dann bei 65—66° schmolz.

0,1358 g gaben 0,3335 CO<sub>2</sub> und 0,0930 H<sub>2</sub>O.

0,1832 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden
C	66,98	66,95
H	7,31	7,66
N	7,83	7,74

<sup>52)</sup> Diese Annalen **225**, 335, 361. Diese Arbeit erhält bereits erfolgreiche Versuche zur *Synthese* dieser Gruppe von Verbindungen aus Aldehyden und Nitroparaffinen, wie sie Bouveault und Wahl neuerdings auch ausführten (Chem. Centralbl. 1902, II, 21, 449; 1903, II, 244).

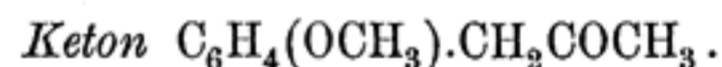
Die Verbindung zeigte sowohl saure wie basische Eigenschaften: sie löste sich beim Erwärmen in Natronlauge und gab in ätherischer Lösung mit Salzsäure eine Fällung. Analyse des *Chlorhydrats* (Schmelzp. 123—124°):

0,2009 g gaben 0,1323 AgCl.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> .HCl	Gefunden
Cl	16,44	16,29

Die Verbindung charakterisirte sich dadurch als *Oxim*, dass sie beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sich erst löste und dann — unter Hydroxylaminabspaltung — ein Keton abschied.

Besonders hervorzuheben ist, dass dies Oxim sich als sehr leicht *hydrolytisch spaltbar* erwies. Das Rohoxim war immer mit etwas freiem Keton durchtränkt und eine essigsäure Lösung des reinen Oxims reagierte mit essigsäuren Semicarbazidlösungen unter Abscheidung eines Semicarbazons.



Das bei der Reduction des  $\beta$ -Nitroanethols gewonnene Oxim wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und das ausgeschiedene Oel mit Wasserdampf abgetrieben. Er ist schwer flüchtig und in Wasser merklich löslich. Das Destillat wurde daher ausgeäthert und die getrocknete ätherische Lösung destillirt.

Das Keton ging im Vacuum bei 141° als farbloses Oel von schwachem, entfernt an Anisaldehyd erinnerndem Geruch über. In grösserer Menge bereitet man sich die Substanz am bequemsten, wenn man das bei der Reduction des  $\beta$ -Nitroanethols gewonnene rohe Oxim direct mit Schwefelsäure zersetzt. Aus 30 g der Nitroverbindung wurden etwa 12 g Keton erhalten<sup>53)</sup>.

<sup>53)</sup> Auch Toennies hat diese Verbindung vielleicht schon in der Hand gehabt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2984), beim Fehlen aller näherer Angaben lässt sich aber nichts Sicheres darüber sagen.

0,1032 g gaben 0,2759 CO<sub>2</sub> und 0,0685 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	73,12	72,91
H	7,37	7,42

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften wurde für das (durch das Semicarbazon gereinigte) Keton ermittelt:

$$d = 1,07, n_D = 1,5253 \text{ bei } 20^\circ.$$

Zum Beweis dafür, dass das bei der Reduction des Nitro-körpers entstandene, bei 65—66° schmelzende Product wirklich das Oxim des eben beschriebenen Ketons sei, wurde ein Theil des letzteren oximirt. Das so gewonnene Oxim schmolz bei 65—66° und erwies sich als vollständig identisch mit dem vorher erhaltenen, wie auch die Analyse bestätigte.

0,1241 g gaben 0,3046 CO<sub>2</sub> und 0,0823 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden
C	66,98	66,95
H	7,31	7,42

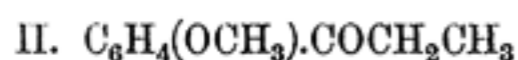
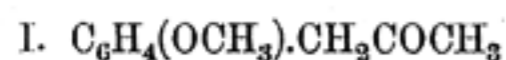
Das Semicarbazon des Ketons bildet sich sehr schnell und glatt. Er krystallisirt aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzp. 175°.

0,1092 g gaben 0,2388 CO<sub>2</sub> und 0,0731 H<sub>2</sub>O.

0,0798 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 20,5° und 747 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	59,61	59,65
H	6,84	7,48
N	19,03	19,02

Es lag also in der beschriebenen Verbindung ein gesättigtes Keton vor. Diesem konnte nur eine der beiden Formeln



oder  
zukommen. Ein Keton der Formel II ist bereits bekannt und zwar von Wallach und Pond aus dem Anetholbibromid ge-

wonnen worden<sup>54</sup>). Das Oxim dieses Ketons krystallisirt aber in sehr grossen, schön ausgebildeten Prismen, welche bei 74° schmelzen und ist von dem oben beschriebenen völlig verschieden, was sich auch weiter darin zeigte, dass das bei 74° schmelzende Oxim sich nach der Schotten-Baumann'schen Methode leicht in eine bei 84° schmelzende Benzoylverbindung verwandeln liess, während das neue Oxim unter denselben Bedingungen keine feste Verbindung lieferte.

Das Semicarbazon des Ketons II schmilzt bei 173°, also wenig verschieden von dem des Ketons I, dagegen sind die Verbindungen durch ihr Aussehen deutlich zu unterscheiden.

Einen weiteren Beweis dafür, dass dem neuen Keton Formel I zuzuschreiben ist, lieferte endlich die Oxydation. Eine Auflösung von 8 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser wurde unter sehr guter Kühlung mit 9 g Brom versetzt und nach Zusatz von 3 g Keton unter zeitweiser Kühlung längere Zeit gut durchgeschüttelt. Es machte sich sehr schnell Bildung von Bromoform und Bromkohlenstoff bemerklich. Nach einiger Zeit wurde die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, der ziemlich viel noch unangegriffenes Keton aufnahm. Die davon befreite alkalische Lösung wurde nun mit etwas schwefliger Säure versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei schied sich eine kleine Menge einer Säure aus, die sich durch ihren Schmelzp. 183° als Anissäure auswies. Von dieser Säure wurde abfiltrirt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine langsam erstarrende Säure, die durch Ausziehen mit wenig kaltem Wasser von noch beigemengter Anissäure ganz befreit werden konnte. Die wässrige Lösung wurde dann wieder eingedampft und der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. So wurden farblose Blättchen vom Schmelzp. 86° erhalten.

Das Silbersalz der Säure kam zur Analyse.

<sup>54</sup>) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2715 (1895).

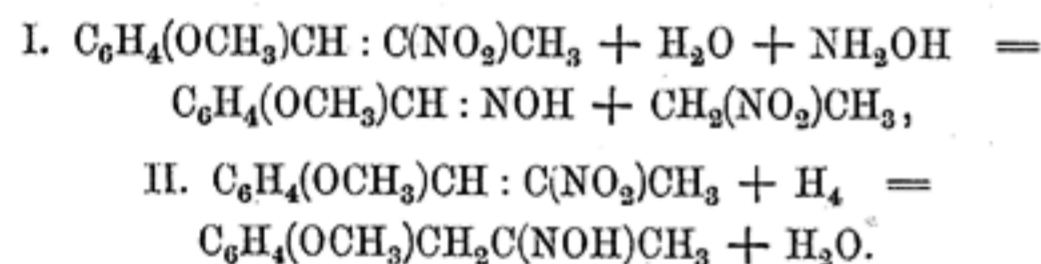
0,1492 g gaben 0,2148 CO<sub>2</sub> und 0,0564 H<sub>2</sub>O.

0,0817 g „ 0,0324 Ag.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> Ag	Gefunden
C	39,55	39,25
H	3,32	4,2
N	39,53	39,66

Es lag also *Anisyllessigsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, vor. Diese Säure ist bereits von Cannizzaro<sup>55)</sup> erhalten und für sie der Schmelzp. 85—86° angegeben worden. Während aber Cannizzaro angiebt, dass die Säure, welche er aus Chloranisyl und Cyankalium darstellte, „sehr wenig löslich in kaltem Wasser“ sei, erwies sich unsere Säure darin als leicht löslich.

Auf Grund der vorstehenden Versuche lässt sich der Verlauf der Umsetzungen, welchen das β-Nitroanethol unterliegt, in folgender Weise darstellen:



## 2. Anetholnitrosochlorid.

Dieses Additionsproduct, welches bereits von Tilden und Forster<sup>56)</sup> dargestellt worden ist, erhält man leicht und in befriedigender Ausbeute (ungefähr 75 pC. vom Gewicht des angewandten Anethols), wenn man das Anethol in Eisessiglösung mit Amylnitrit und Salzsäure unter den von mir oft beschriebenen Bedingungen zusammenbringt<sup>57)</sup>. Zur Reinigung kann man die Verbindung aus heissem Benzol (in dem sie sich mit grünblauer Farbe löst) umkrystallisiren oder aus der Benzollösung durch Ligroin fällen. Das Nitrosochlorid schmilzt bei 127—128°.

<sup>55)</sup> Diese Annalen **117**, 246.

<sup>56)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, Ref. 468 (1894).

<sup>57)</sup> Diese Annalen **245**, 251.

0,1365 g gaben 0,0914 AgCl.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O.NOCl	Gefunden
Cl	16,60	16,30

Das Chlorid ist sehr beständig und lässt sich in reinem Zustande Jahr und Tag unverändert aufbewahren.

### *Verhalten des Nitrosochlorids beim Erwärmen mit Lösungsmitteln.*

Erwärmt man 5 g Nitrosochlorid mit 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade, so verschwindet das Chlorid nach einiger Zeit vollkommen. Aus der gelb gefärbten Lösung führt Wasserdampf zuerst Alkohol und dann ein Oel über, das seinem Geruche, seinem Siedepunkte und seinem Verhalten nach sich als *Anisaldehyd* erwies. Der Aldehyd wurde ausserdem durch Ueberführung in die Benzoylverbindung des Oxims (Schmelzpunkt 109°) und das Semicarbazon (Schmelzpunkt 204°) identificirt.

In ganz demselben Sinne wie beim Erwärmen mit Alkohol zerlegt sich das Nitrosochlorid beim Erwärmen mit Eisessig.

In beiden Fällen konnte aus dem Rückstande der Wasserdampfdestillation *Hydroxylaminchlorhydrat* in krystallisirtem Zustande gewonnen werden.

### *Verhalten des Nitrosochlorids gegen Natriummethylat.*

Je 5 g Nitrosochlorid wurden in eine Auflösung von 1 g Natrium in 60 ccm Methylalkohol eingetragen und bis zum vollkommenen Verbrauche des Chlorids erwärmt, was etwa 1½—2 Stunden in Anspruch nahm. Während des Reaktionsverlaufs schied sich Chlornatrium ab. Nach beendeter Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und ausgeäthert. Nach Entfernung des Aethers hinterblieb ein gefärbtes Oel, das durch die Eigenschaft charakterisirt war, beim Anrühren mit concentrirter Natronlauge zu einem Krystallbrei einer *Natriumverbindung* zu erstarren. Dieses Verhalten war sehr geeignet zur Reinigung des Products, denn die Natriumverbindung liess sich aus Alkohol unter Zu-

satz von Aether gut umkrystallisiren. Sie wurde so in drusenförmig gruppirten Nadeln erhalten, welche durch die Kohlensäure der Luft aber allmähliche Zersetzung erlitten.

0,2045 g gaben 0,0607  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{Na}$	Gefunden
Na	9,97	9,62

Aus der in wenig Wasser gelösten Verbindung fällte Kohlensäure ein hell gefärbtes Oel, das im Vacuum bei  $194^\circ$  überdestillirte, nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrte und dann bei  $48-49^\circ$  schmolz.

0,1389 g gaben 0,3208  $\text{CO}_2$  und 0,0910  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2142 g „ 12,1 ccm Stickgas bei  $11^\circ$  und 754 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Gefunden
C	63,11	62,95
H	7,20	7,32
N	6,71	6,68

Die bei  $48^\circ$  schmelzende Verbindung lieferte beim Einleiten von Salzsäuregas in ätherischer Lösung ein bei  $125^\circ$  schmelzendes *Chlorhydrat*. Sie hatte also sowohl saure wie basische Eigenschaften und charakterisirte sich dadurch als ein *Oxim*. Dass diese Auffassung richtig war, ging ferner aus dem Verhalten gegen Mineralsäuren hervor.

Man geht, um die Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure einzuleiten, am bequemsten von der reinen Natriumverbindung aus. Dabei darf man aber, wenn man eine glatte Reaction erzielen will, nur wenige Gramm Substanz auf einmal in Arbeit nehmen und auch die Concentration der Schwefelsäure nicht über 10 pC. wählen, da sonst starke Verharzung eintritt. Am besten schüttelt man die feste Natriumverbindung mit  $80^\circ$  warmer Schwefelsäure durch, bis Lösung eingetreten ist und hält dann die Flüssigkeit bei dieser Temperatur, bis sich ein gelblich gefärbtes Oel ausgeschieden hat. Bei zu starkem oder zu langem Erhitzen färbt sich dies Oel unter fortschreitender Verharzung violett. Da man diese Vor-

sicht anwenden muss, bleibt gewöhnlich ein Theil des Oxims unzersetzt. Um diese Antheile zu entfernen, wurde folgender Weg eingeschlagen. Das Reactionsproduct wird mit Aether aufgenommen und in die getrocknete ätherische Lösung kurze Zeit Salzsäuregas eingeleitet. Dabei fällt unverändertes Oxim als Chlorhydrat aus und wird abfiltrirt. Dann wird die Lösung unter Abkühlung mit verdünnter Natronlauge gut durchgeschüttelt. In die Natronlauge geht ausser der gelösten Salzsäure stets auch etwas *Anissäure*. Nun wird der Aether entfernt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Bei  $160^\circ$  geht ein gelblich gefärbtes Oel von schwachem Geruch über.

0,1117 g gaben 0,2771  $\text{CO}_2$  und 0,0746  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	68,00	67,69
H	7,27	7,47

Diese Verbindung hat den Charakter eines *Ketons*. Sie gab leicht ein *Semicarbazon*, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $192^\circ$  schmolz.

0,1134 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei  $12^\circ$  und 750 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NNHCONH}_2$	Gefunden
N	16,76	16,73

Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin wurde dasselbe *Oxim* mit allen erst angegebenen Eigenschaften zurückerhalten, das bei der Umsetzung des Nitrosochlorids mit Natriummethylat direct entstanden war.

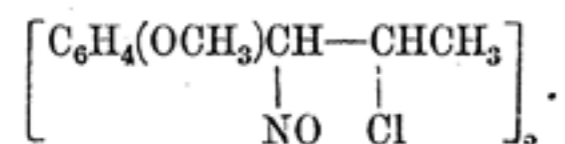
0,1480 g gaben 0,3426  $\text{CO}_2$  und 0,0747  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 : \text{NOH}$	Gefunden
C	63,11	63,13
H	7,22	7,15

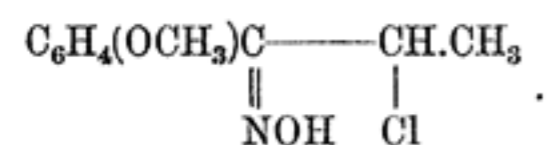
Bei der Oxydation des Ketons, die durch Schütteln desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Chromsäure (auf ein Mol. Keton berechnet ein Atom O) bewirkt wurde, trat (neben

etwas Anissäure) *Anisaldehyd* und *Essigsäure* auf, die durch die Analyse des Silbersalzes identificirt worden ist.

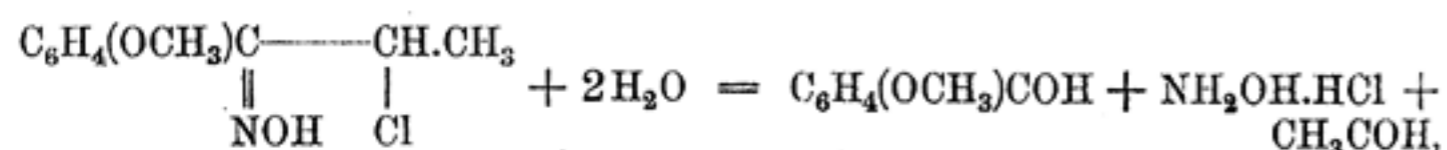
Die oben mitgetheilten Thatsachen geben ein klares Bild vom Bau und dem Verhalten des Anetholnitrosochlorids. Die Verbindung hat die Formel



Beim Kochen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln entsteht daraus

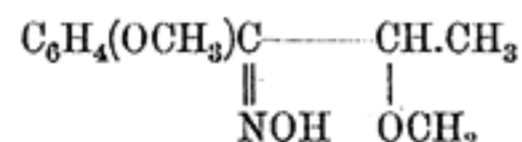


Diese Verbindung spaltet sich indessen schon im Augenblick des Entstehens gemäss des Vorgangs:

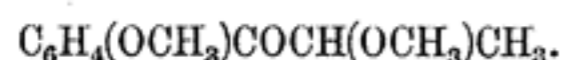


d. h. es entsteht Anisaldehyd, Acetaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat.

Wählt man aber für die Umsetzung Natriummethylat, so tauscht das intermediär entstehende gechlorte Oxim das Chlor gegen Methoxyl aus und man erhält



und durch weitere Umsetzung aus diesem Oxim das letztbeschriebene Keton



Der Reactionsverlauf beim Anetholnitrosochlorid hat also grosse Aehnlichkeit mit dem in der Limonenreihe<sup>58)</sup>, ferner beim Pinolnitrosochlorid<sup>59)</sup> und Trimethyläthylennitrosat<sup>60)</sup> beobachteten.

<sup>58)</sup> Diese Annalen **245**, 266.

<sup>59)</sup> Diese Annalen **306**, 281.

<sup>60)</sup> F. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3722.

## II. Ueber Verbindungen der Isosafrol-Reihe.

(Mitbearbeitet von Hans Müller.)

### 1. Isosafrolnitrit<sup>61)</sup>.

Das Nitrit wurde in entsprechender Weise und auch in ähnlicher Ausbeute erhalten, wie es beim Anetholnitrit beschrieben worden ist. Schmelzp. 128° (Angeli 132°).

Beim Erwärmen entweder mit Acetylchlorid, oder bequemer mit Natriummethylat oder alkoholischem Kali, unter den gleichfalls schon angegebenen Bedingungen, erhält man aus dem Nitrit in sehr befriedigender Ausbeute das

*β-Nitroisosafrol*,  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ , gelbe, bei 98° schmelzende Krystalle.

0,1158 g gaben 0,2464 CO<sub>2</sub> und 0,0482 H<sub>2</sub>O.

0,1929 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 17° und 764 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$	
C	57,95	58,02
H	4,38	4,65
N	6,77	6,77

Beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung spaltet sich die Verbindung unter Bildung von *Piperonaloxim*. Schmelzp. 111°. (Vergl. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 526 und Marcus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3656.)

0,1354 g gaben 0,2878 CO<sub>2</sub> und 0,0548 H<sub>2</sub>O.

0,1563 g „ 12 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$	
C	58,14	57,97
H	4,27	4,53
N	8,50	8,63

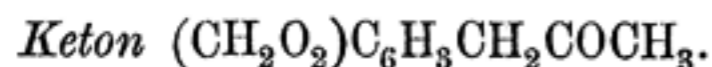
<sup>61)</sup> Angeli, Gazz. chim. **22**, II, 336, 445 (1892); **23**, II, 124; **26**, I, 7 (1896); **29**, I, 275 (1899); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3995 (1891); **25**, 1956; **26**, Ref. 195, 886 (1893); Chem. Centralbl. 1899; I, 1287.

Angeli, welcher diese Reaction auch ausgeführt hat, glaubte bei der Umsetzung ein complicirtes Condensationsproduct erhalten zu haben, dem er die Formel  $C_{20}H_{17}N_3O_7$  zuschrieb<sup>62)</sup>. Schmelzpunkt und Analysen, welche Angeli aufführt (C = 58,50, H = 4,37) machen es aber unzweifelhaft, dass er auch Piperonaloxim unter Händen hatte.

*Reduction des  $\beta$ -Nitroisosafrols zu dem Oxim*



Die Reduction wurde genau so durchgeführt, wie es für das  $\beta$ -Nitroanethol beschrieben worden ist. Aus dem erhaltenen *Ketoxim* wurde direct durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf ein gesättigtes Keton erhalten, das dem wässrigen Destillat mit Aether entzogen und nochmals durch das Oxim hindurch gereinigt wurde.



Das reine Keton siedet im Vacuum bei  $156^\circ$  und besitzt einen nur schwachen Geruch. Beim Abkühlen blieb es flüssig.

0,1055 g gaben 0,2608  $CO_2$  und 0,0578  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{10}O_3$	
C	67,38	67,39
H	5,66	6,11

Ferner wurde ermittelt:

$$d = 1,203, n_D = 1,5430 \text{ bei } 20^\circ.$$

Das *Oxim des Ketons* schmolz bei  $86-87^\circ$  und zeigt geringes Krystallisationsvermögen.

0,1317 g gaben 0,3014  $CO_2$  und 0,0722  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{11}NO_3$	
C	62,12	62,41
H	5,74	6,13

<sup>62)</sup> Gazz. chim. **22**, II, 446, 463. Eine spätere Notiz siehe Chem. Centralbl. 1899, I, 1287.

Das *Semicarbazon* zeigte den Schmelzpt.  $163^\circ$ .

0,1332 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei  $18^\circ$  und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{10}O_2 : N.NHCONH_2$	
N	18,05	17,81

Bei der Oxydation des freien Ketons mit Natriumhypobromit unter den bei dem entsprechenden Keton aus Anethol angegebenen Bedingungen wurde neben Piperonylsäure vom Schmelzpt.  $228^\circ$  eine reichliche Menge einer in Wasser löslichen Säure erhalten, die durch Krystallisation aus Wasser gereinigt wurde. Die ersten Antheile enthielten noch Spuren von Brom und schmolzen bei  $128^\circ$  bzw.  $132^\circ$ .

Die Analyse des Silbersalzes dieser Säure ergab:

0,0781 g gaben 0,0295 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7O_4Ag$	
Ag	37,6	37,77

Es lag also *Piperonylessigsäure* vor, deren Schmelzpunkt zu  $127-128^\circ$  angegeben wird<sup>63)</sup>.

Neben dieser Säure fand sich noch eine andere, bei  $153^\circ$  schmelzende, gut krystallisirende Säure vor, deren Silbersalz einen Gehalt von 35,85 pC. Ag aufwies. Wahrscheinlich hat sich durch weitergehende Oxydation eine Ketosäure oder Oxyssäure gebildet<sup>64)</sup>. Es bedarf das aber noch einer näheren Untersuchung.

Die Eigenschaften des eben beschriebenen Ketons unterscheiden sich ganz wesentlich von denen des isomeren bei  $39^\circ$  schmelzenden Ketons<sup>65)</sup>  $(CH_2O_2).C_6H_3COCH_2CH_3$ . (Siehe oben Tabelle am Schlusse der Einleitung.)

<sup>63)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2883.

<sup>64)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1161 und **14**, 793.

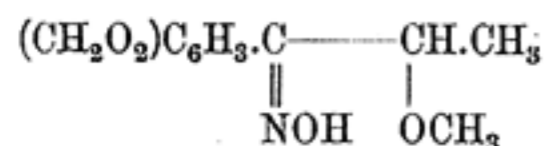
<sup>65)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2719.

## 2. Isosafrolnitrosochlorid.

Diese in allen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer lösliche Verbindung ist bereits von Angeli<sup>66)</sup> und von Tilden<sup>67)</sup> dargestellt worden.

*Umsetzung des Nitrosochlorids mit Natriummethylat.*

Bei Einhaltung genau derselben Versuchsbedingungen, welche bei der entsprechenden Reaction unter Anwendung von Anetholnitrosochlorid beschrieben worden sind, wurde als Umsetzungsproduct das *Oxim*



als eine im Vacuum bei 200—205° siedende und bei 74° schmelzende Masse isolirt. Das Oxim wurde auch in diesem Falle durch seine leicht zu erhaltende Natriumverbindung gereinigt.

0,1187 g gaben 0,2565 CO<sub>2</sub> und 0,0632 H<sub>2</sub>O.

0,2427 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

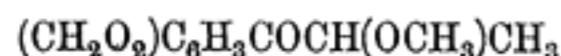
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	
C	59,15	58,82
H	5,87	5,95
N	6,29	6,38

Das aus ätherischer Lösung durch Salzsäuregas fällbare *Chlorhydrat des Oxims* schmolz bei 98°.

0,2169 g gaben 0,1203 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> ·HCl	
Cl	13,65	13,72

Das durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Oxim abgeschiedene *Keton*



ging bei der Destillation im Vacuum als ein bei 173—174° siedendes gelblich gefärbtes Oel über.

<sup>66)</sup> Gazz. chim. **22**, II, 464 Anmerkung (1892).

<sup>67)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, Ref. 468 (1894).

0,1703 g gaben 0,3931 CO<sub>2</sub> und 0,0888 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	
C	63,45	62,96
H	5,81	5,83

Das *Semicarbazon* dieses Ketons schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 181°.

0,1466 g gaben 20,8 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> : N.NHCONH <sub>2</sub>	
N	15,87	15,98

## III. Ueber Verbindungen der Methyl-Isocugenol-Reihe.

(Mitbearbeitet von *Erich Beschke*.)

Methylisocugenol wurde nach den Angaben von Wassermann<sup>68)</sup> dargestellt und in der beim Anethol angegebenen Weise mit salpetriger Säure behandelt. Es wurde in einer Ausbeute von 45 pC. der Theorie das *Nitrit*

gewonnen<sup>69)</sup>.  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CH}(\text{NO})\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3]_2$

Bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali kann man das Nitrit mit einer Ausbeute von 80—85 pC. in die *Nitroverbindung*



überführen. Dieselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol goldgelbe, bei 72° schmelzende Nadeln.

0,1260 g gaben 0,2744 CO<sub>2</sub> und 0,0675 H<sub>2</sub>O.

0,1536 g „ 8,7 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

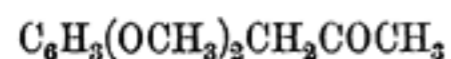
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	
C	59,15	59,39
H	5,87	5,95
N	6,27	6,39

<sup>68)</sup> Diese Annalen **179**, 365.

<sup>69)</sup> Vergl. Angeli, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3996; Gazz. chim. **22**, II, 337.



Bei der Reduction der Nitroverbindung in essigsaurer Lösung mit Zink erhielt man ein krystallinisch erstarrendes Oxim, das durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das *Keton*



übergeführt wurde.

Dies Keton ist sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf und in Wasser reichlich löslich. Es wurde durch Ausäthern gewonnen und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Siedepunkt 195—200° bei 11 mm Druck.

Zur Analyse kam das bei 176° schmelzende *Semicarbazon* des Ketons.

0,1264 g gaben 0,2640 CO<sub>2</sub> und 0,0800 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
C	57,31	56,97
H	6,81	7,03

Das *Nitrosochlorid* des *Methyleugenols* bildet sich auch leicht und schmilzt nach dem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Aether bei 110° unter Zersetzung.

0,1194 g gaben 0,0700 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> .NOCl	
Cl	14,51	14,49

Mittheilungen über das Verhalten der Nitrite und Nitrosochloride einiger *cyklischer* Verbindungen sollen in einer bald folgenden Abhandlung gemacht werden.