

Das Natriumäthylat wurde in trockenem Aether suspendirt, unter Kühlung das Gemisch von Nitrosoaceton und Benzaldehyd mit etwas Aether hinzugegeben und geschüttelt. Die Masse erstarrt zu einem Brei von Natriumnitrosobenzalaceton. Aus der Lösung des Salzes in Eiswasser setzen Säuren sodann das Nitrosoketon in Freiheit.

Unsere Versuche, Aldehyde durch Amylnitrit und Natriumäthylat zu nitrosiren, haben, wie bei der Empfindlichkeit der Aldehyde gegen alkalische Agentien zu erwarten stand, bisher nur zu negativen Resultaten geführt. Indessen scheinen Nitrosirungsversuche in saurer Lösung mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten. Der Eine von uns ist daher damit beschäftigt, die Einwirkung von Alkylnitriten auf Aldehyde bei Gegenwart saurer Agentien näher zu studiren.

111. L. Claisen und O. Manasse: Ueber Nitrosocampher und Campherchinon.

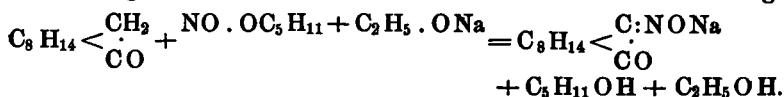
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Im Laufe unserer Versuche zur Nitrosirung von Ketonen (vergl. die vorige Mittheilung) schien es uns von besonderem Interesse, auch den Campher in den Bereich des Studiums zu ziehen. Unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Ketonformel $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH_2 \\ C=O \end{matrix}$ liess sich erwarten, dass der Wasserstoff der Methylengruppe durch die Isonitrosogruppe ersetzbar sein werde.

Nach einigen unbefriedigenden Versuchen, den Campher in saurer Lösung oder bei Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat zu nitrosiren, führte uns die Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat in erwünschter Weise zum Ziele. Letzteres reagirt heftig auf eine Lösung von Campher in Amylnitrit, und es ist für das Gelingen der Nitrosirung nothwendig, die Reaction durch gute Kühlung zu mildern. Folgendes Verfahren hat sich durch seine befriedigenden Resultate bewährt: 152 g Campher werden in 117 g Amylnitrit und 50 ccm Aether gelöst. Die gekühlte Flüssigkeit giebt man sodann auf einmal zu dem in einem Kolben befindlichen Gemisch von 70 g gepulvertem Natriumäthylat und etwa 75 ccm Aether. Durch tüchtiges Schütteln in einer Kältemischung sorgt man für feine Vertheilung des Natrium-

äthylats bei möglichst niedriger Temperatur. Nach etwa einer halben Stunde hat die Masse eine rothbraune Färbung angenommen, und man lässt dieselbe jetzt einige Zeit in der Kälte stehen. Zur weiteren Verarbeitung wird der gebildete Natriumnitrosocampher dem gelatinösen Reactionsproducte durch kaltes Wasser entzogen und durch tüchtiges Ausschütteln mit Aether gereinigt. Aus der klaren rothbraunen Lösung dieses Natriumsalzes scheidet man den freien Nitrosocampher am besten durch Essigsäure ab. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



Die Ausbeute beträgt etwas mehr als ein Drittel des angewandten Camphers. (Aus 152 g Campher wurden durchschnittlich 55 g Nitrosocampher erhalten). Das Rohproduct besitzt fast immer einen eigenthümlichen terpenartigen Geruch, den man durch Lösen des Körpers in Eisessig und Ausfällen mit Wasser entfernen kann.

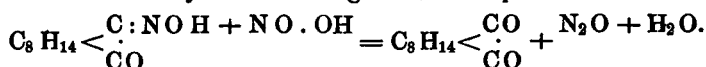
Der Nitrosocampher ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, in Aether und Chloroform; weniger in Benzol, fast garnicht in Ligroin. Er krystallisirt gut aus Benzol, aus Benzol und Ligroin, aus Alkohol und Wasser, aus essigsäurehaltigem Wasser, auch aus viel Wasser allein. Das reine Product schmilzt bei 153—154°. Die Analyse ergab mit der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{NO}$ genügend übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{NO}$
C	66.07	66.29 pCt.
H	8.68	8.29 >
N	7.94	7.74 >

Campherorthochinon.

Durch Behandeln mit Amylnitrit kann man, wie bereits erwähnt wurde, Nitrosoketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{R}$ in 1-2-Diketone überführen. Die Anwendung dieser Reaction auf den Nitrosocampher ergab bis jetzt keine positiven Resultate, hingegen erwies sich in diesem Falle die nascirende salpetrige Säure als ein zweckmässiges Mittel, die Oximidogruppe durch Sauerstoff zu ersetzen.

Löst man Nitrosocampher in Eisessig und giebt allmählich eine concentrirte wässrige Lösung von 1—1½ Mol. Natriumnitrit hinzu, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark, und der Nitrosocampher geht unter stürmischer Stickoxydulentwicklung in das Campherchinon über:



Verdünt man nach Beendigung der Reaction die dunkelgelbe essigsäure Lösung mit Wasser, so fällt das Chinon als schön gelbes krystallinisches Product nieder.

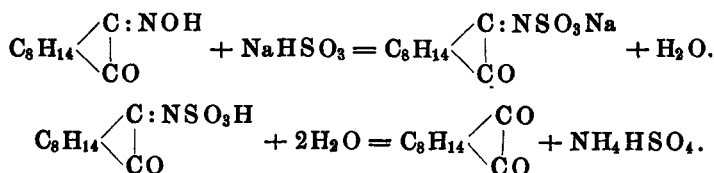
Das Campherchinon erinnert in seinen physikalischen Eigenschaften theils an die 1-2-Diketone, theils an die aromatischen Chinone. Es besitzt, namentlich in heisser wässriger Lösung, einen eigenthümlich süsslichen Geruch. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig; während sein Schmelzpunkt bei 198° liegt, sublimirt es schon bei einer Temperatur von 50—60° in schönen, goldgelben, glänzenden Nadeln. Das Chinon ist in Aether leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig, in kaltem Wasser sehr wenig; ziemlich leicht löslich dagegen sowohl in heissem Alkohol wie in viel kochendem Wasser.

Es krystallisirt schön aus Alkohol, aus Alkohol und Wasser, auch aus Wasser allein. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O ₂
C	72.01	72.11	72.29 pCt.
H	9.06	8.77	8.43 „

Wir haben den Nitrosocampher auch nach der von v. Pechmann angegebenen und uns zur Benutzung in diesem Falle freundlichst überlassenen Methode¹⁾ der Einwirkung von Natriumbisulfit unterworfen und uns überzeugt, dass auf diesem Wege der Nitrosocampher ebenfalls glatt in das Chinon überführbar ist.

Löst man Nitrosocampher in viel Bisulfit (etwa 5 g in 50 cm) und kocht die klare, von geringen Rückständen filtrirte Flüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so zeigt die bald eintretende Gelbfärbung die Bildung des Chinons an. Nach einiger Zeit scheidet sich dasselbe in reichlichen Mengen krystallinisch ab. Der Reactionsverlauf ist zweifellos folgender:



Die Anwendung dieser Methode lieferte durchschnittlich eine um 10—20 pCt. geringere Ausbeute als das Salpetrigsäure-Verfahren, bei dessen geeigneter Durchführung wir 60—75 pCt. des theoretisch verlangten Chinons erhielten.

Ueber Reactionen und Umwandlungsproducte des Campherchinons hoffen wir bald berichten zu können; namentlich über die Einwirkung von Alkalien, wodurch es (nach bekannten Analogien) vielleicht gelingen wird, eine Carbonylgruppe abzuspalten und den Sechsring des

¹⁾ Diese Berichte XX, 2904.

Camphers in einen Fünfring zu verwandeln. Ferner gedenken wir auch das Verhalten der Nitrosophenole gegen Alkylnitrite resp. nascentende salpetrige Säure¹⁾ zu studiren, um festzustellen, ob unter solchen Bedingungen auch Chinone gebildet werden.

**112. A. W. Bishop und L. Claisen: Ueber den Campher-
aldehyd (Formylcampher) $C_{10}H_{16}O \cdot COH$.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. März.)

Fortgesetzte Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumäthylat und Säureäthern auf Ketone haben ergeben, dass dieses synthetische Verfahren nur auf solche Ketone anwendbar ist, welche die Formel $R \cdot CO \cdot CH_3$ oder $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ besitzen; dass es dagegen versagt bei allen Ketonen, in welchen entsprechend der Formel $R \cdot CO \cdot CH < \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$ die Carbonylgruppe mit einem secundären Alkylrest verbunden ist. So gelang es Hrn. Meyerowitz bei einer diesbezüglichen Reihe von Versuchen leicht, Diäthylketon, Phenyläthylketon und Phenylpropylketon durch Einwirkung von Ameisenäther in die entsprechenden Ketoaldehyde $R \cdot CO \cdot CH(R) \cdot COH$ umzuwandeln, während Phenylisopropylketon, derselben Behandlung unterzogen, keine Spur einer derartigen Verbindung ergab und seiner ganzen Menge nach unverändert wieder gewonnen werden konnte. Aehnliches wie hier für die Ketone wurde von Wislicenus²⁾ für die Fettsäureäther beobachtet; während normaler Buttersäureäther sich mit Oxaläther leicht zu Oxalbuttersäureäther verbindet, konnte aus Isobuttersäureäther eine entsprechende Verbindung nicht erhalten werden. Diese Verschiedenheit erklärt sich leicht, wenn man sich alle diese Reactionen in solcher Weise verlaufend denkt, wie es in früheren Abhandlungen³⁾ ausführlicher erörtert wurde; derart nämlich, dass zunächst additionelle Verbindungen von Säureäther und Natriumäthylat

¹⁾ Zu erwähnen ist, dass Jäger durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol das Diazophenolnitrat erhalten hat; diese Berichte VIII, 894.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 337 und 339.

³⁾ Diese Berichte XX, 651, 2073; XXI, 1154.