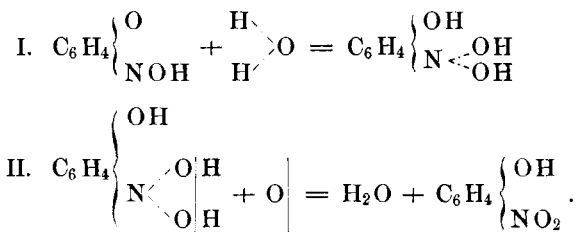


Nachdem die Constitution der vom β -Naphthochinon derivirenden Nitrosonaphthole festgestellt ist, gewinnt die Anschauung, dass auch die übrigen Nitrosophenole Oximidkörper sind, grosse Wahrscheinlichkeit. Doch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, für das Nitrosophenol selbst einen direkten Beweis zu erbringen. Ich arbeite in dieser Richtung fort.

Noch möchte ich bemerken, dass es auf den ersten Blick schwer erscheint, unter Annahme der neuen Constitutionsformeln die Oxydation der Nitrosophenole zu Nitrophenolen zu erklären. Diese Schwierigkeit entfällt aber, wenn man sich diese Oxydation in 2 Phasen verlaufend denkt, wie es Ceresole¹⁾ bei dem Uebergang der Violursäure in Dilitursäure annimmt. Ich gebe hier als Beispiel die Oxydation des Nitrosophenols zu *p*-Nitrophenol:



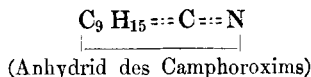
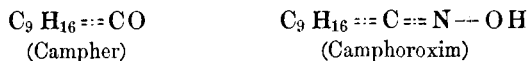
Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

204. E. Nägeli: Ueber das Camphoroxim.

(Eingegangen am 7. April.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich die Darstellung und die Eigenschaften des Camphoroxims beschrieben und später³⁾ diejenigen eines interessanten Derivates desselben, das ich mit Anhydrid bezeichnete.

Der Zusammenhang dieser Körper unter einander, sowie mit dem Campher wird durch die Formeln:



ausgedrückt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1135.

²⁾ Diese Berichte XVI, 494.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2981.

Das Anhydrid entsteht aus dem Oxim durch Einwirkung von Säurechloriden, und zwar ist es gleichgültig, ob man Acetyl- oder Butyrylchlorid benutzt.

Um die Struktur des Anhydrids $C_{10}H_{15}N$ wenn möglich aufzuklären, versuchte ich dasselbe zu verseifen. Beim Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure während 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 170° wurde dasselbe gar nicht verändert; desgleichen beobachtete ich keine Einwirkung beim Kochen mit wässerigem Kali, dagegen gelang sie mit alkoholischem Kali.

Das Anhydrid wurde mit alkoholischem Kali 5—6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; dann Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestillirt; beim Erkalten schieden sich glänzende Blättchen aus; dieselben wurden abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat dampfte ich etwas ein, säuerte mit Schwefelsäure an und extrahirte mit Aether. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb wenig einer öligen Flüssigkeit von starkem Geruche, die sich als stickstofffrei erwies und unlöslich in Alkalien ist. Dieselbe lässt sich unter theilweiser Zersetzung destilliren, zeigt jedoch keinen constanten Siedepunkt; das Thermometer steigt fortwährend von 220 bis 265° , bei welcher Temperatur dann vollständige Zersetzung eintritt. Da ich nur sehr kleine Mengen dieser Flüssigkeit erhielt, konnte ich dieselbe nicht näher untersuchen.

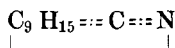
Die, wie oben angegeben, erhaltenen Blättchen, krystallisirte ich aus sehr verdünntem heissem Weingeist um und unterwarf sie der Analyse. Nach den erhaltenen Resultaten ist dieser Körper dem Camphoroxim von der Formel $C_{10}H_{16}NOH$ isomer und ich will ihn deshalb Isocamphoroxim nennen.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NOH$	Gefunden
C	71.85	72.02 pCt.
H	10.17	10.56 »
N	8.38	8.49 »

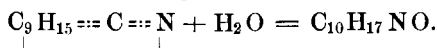
Das Isocamphoroxim bildet glänzende Blättchen, die in concentrirten Säuren löslich sind, durch Alkalien jedoch wieder abgeschieden werden. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in heissem Wasser; es schmilzt bei 125° (Camphoroxim bei 115°) und lässt sich nur in kleinen Proben unzersetzt destilliren. Während Camphoroxim leicht Aether bildet, erhielt ich beim Behandeln von Isocamphoroxim mit Natriumalkoholat und Jodmethyl das Ausgangsmaterial unverändert zurück; ferner ist das Isocamphoroxim im Gegensatz zum Camphoroxim, das intensiv riecht, vollständig geruchlos.

Dem Camphoroxim kommt nach allen über Isonitrosokörper bekannten Thatsachen die Formel $C_9H_{16}:::C:::N:::OH$ zu; da das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ beim Verseifen keine Säure lieferte, so kann ihm

nicht die Formel eines Nitrils, $C_9H_{15}---CN$, zugeschrieben werden, sondern etwa die folgende:



Die Entstehung des Isocamphoroxims erfolgt nach der Gleichung:



Seine Constitution kann hiernach etwa einer der Formeln:



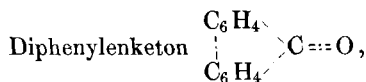
entsprechen¹⁾.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

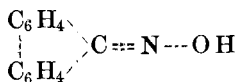
205. E. Spiegler: Zur Kenntniss der Euxanthongruppe.

(Eingegangen am 7. April.)

Nachdem zahlreiche, im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche bewiesen haben, dass Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone einwirkt, Körper vom Typus des Aethylenoxyds aber intact lässt, sind mehrfach Constitutionsfragen (Amylenoxyd, Oxocetenol, Campher etc.) mit Hilfe dieses Reagens entschieden worden, und steht zu hoffen, dass solches allgemein möglich sei. Auch die folgenden Versuche geben dieser Ansicht neue Stützen.



in wässerig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt, liefert ein gut krystallisirtes, bei 192° schmelzendes Acetoxim von der erwarteten Formel



dessen Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	7.17	7.42 pCt.

¹⁾ Hr. Nägeli ist leider durch seinen Weggang von Zürich verhindert, die höchst merkwürdige, den Nitrilen nicht ähnliche Verbindung $(C_9H_{15})::(CN)$ weiter zu untersuchen, welche bisher ohne Analogie zu sein scheint. Ich beabsichtige dieselbe näher zu studiren, da dieselbe nicht nur für die Oxime, sondern auch für die Frage nach der Constitution des Camphers ein bedeutendes Interesse beansprucht.

V. Meyer.