

In dem wasserfreien Salz wurde der Calciumgehalt ermittelt:

	Gefunden	Berechnet
Ca	13.15	13.43 pCt.

Durch diese Resultate ist die Identität der Fettsäure mit Normalheptylsäure unzweifelhaft festgestellt. Das gleichzeitig gebildete Lacton besitzt die Eigenschaften, welche Kiliani für das aus Dextrosecarbonsäure erhaltene Product angiebt. Wir haben auf seine weitere Untersuchung verzichtet, welche für den vorliegenden Zweck keine Bedeutung mehr haben konnte.

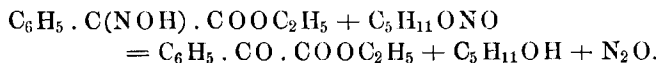
Bei diesen Untersuchungen wurden wir von Hrn. Dr. Rahnenführer unterstützt, wofür wir demselben besten Dank sagen.

405. O. Manasse: Notiz über die Einwirkung von Amylnitrit auf Nitrosoketone.

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

(Eingegangen am 29. Juni.)

Zufolge einer Beobachtung, welche im hiesigen Laboratorium von den HHrn. Dr. Claisen und Stock gemacht worden ist, lässt sich der Nitrosophenyllessigäther durch Erwärmen mit Amylnitrit zum grossen Theil überführen in Benzoylameisensäureäther, nach der Gleichung ¹⁾:



Es schien mir nun von Interesse zu versuchen, ob sich das Amylnitrit auch als ein Mittel erweisen würde, aus Nitrosoketonen die α -Diketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ darzustellen, deren Hauptrepräsentanten der Fettreihe bekanntlich vor Kurzem von v. Pechmann ²⁾ und von Fittig ³⁾ entdeckt worden sind.

Es hat sich nun gezeigt, dass solche Ketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{R}$, in welchen der Wasserstoff der Methylengruppe durch die Isonitroso-

¹⁾ Ein ähnlicher Ersatz der Isonitrosogruppe durch Sauerstoff ist bereits von Gabriel durch Oxydation einiger Aldoxime mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat bewirkt worden. Vergl. diese Berichte XV, 834, 2004, 2332.

²⁾ Diese Berichte XX, 3162, 3213.

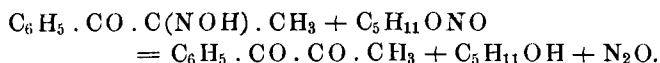
³⁾ Diese Berichte XX, 3184.

gruppe ersetzt ist, durch Amylnitrit ziemlich leicht in 1.2 Diketone überführbar sind.

Im Einverständnisse mit Hrn. Dr. Claisen wählte ich zu meinen Versuchen das Nitrosoäthylphenylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CNOH \cdot CH_3$, dessen Darstellung durch directe Nitrosirung aus Aethylphenylketon später beschrieben werden soll.

Meine Absicht war, zu dem Zwischengliede von Diacetyl und Dibenzoyl, dem noch unbekanntem Benzoylacetyl zu gelangen.

Das Nitrosoäthylphenylketon geht in der That beim Erwärmen mit etwa $1\frac{1}{2}$ Molekülen Amylnitrit unter Entwicklung von Stickoxydul und Ersatz der Isonitrosogruppe durch Sauerstoff in das Benzoylacetyl über, nach der Gleichung:



Uebrigens scheint sich das Diketon auch ziemlich leicht durch directe Einwirkung von 2 Molekülen Amylnitrit auf 1 Molekül Aethylphenylketon zu bilden; weitere Versuche bleiben vorbehalten. Es mag hier nur erwähnt werden, dass man sich zur Abscheidung des Diketons aus dem Reactionsproducte zweckmässig der Natriumbisulfitverbindung bedient, aus welcher durch Destillation mit Wasserdämpfen das freie Diketon leicht erhalten werden kann. Der Körper geht dabei als gelbes Oel von dem eigenthümlich charakteristischen Geruche über, wie ihn alle Glieder dieser Körperklasse zeigen.

Die durch Destillation im Vacuum gereinigte Verbindung ergab bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung $C_9H_8O_2$:

	Gefunden	Berechnet
C	72.65	72.97 pCt.
H	5.49	5.4 »

Ein näheres Studium des Körpers ist nicht beabsichtigt, um nicht in die Untersuchungen von Hrn. Prof. v. Pechmann einzugreifen, der, wie er mir freundlichst mittheilte, dieselbe Verbindung auf dem von ihm entdeckten Wege schon dargestellt und mit ihrer Untersuchung begonnen hat. Mir kam es nur darauf an nachzuweisen, dass diese Diketone auch auf die obige Weise erhaltbar sind.

Es scheint die beschriebene Reaction eine ziemlich allgemein anwendbare zu sein: denn auch aus Nitrosodiäthylketon konnte durch Behandlung mit Amylnitrit das Acetylpropionyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$ (Siedepunkt 108°) ziemlich leicht erhalten werden.

Versuche, aus den methylsubstituirten Nitrosoketonen $R \cdot CO \cdot CH : NOH$ mit Hilfe des Amylnitrits direct zu den Ketoaldehyden zu gelangen, haben bis jetzt noch kein positives Resultat ergeben.