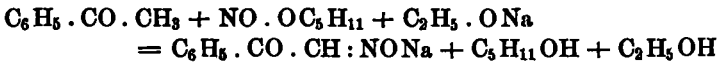


110. L. Claisen und O. Manasse: Ueber die Ueberführung von Ketonen in Nitrosoketone. II.

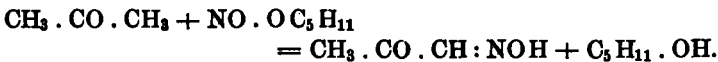
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Wie früher¹⁾ mitgetheilt wurde, können Nitrosoketone statt nach dem V. Meyer'schen Verfahren (aus den Nitrosoacetessigäthern) einfacher und directer aus den Ketonen selbst erhalten werden, indem man letztere bei Gegenwart von Natriumäthylat oder von Salzsäure mit Amylnitrit behandelt. So entsteht aus Acetophenon, alkoholischem Natriumäthylat und Amylnitrit das Isonitrosoacetophenon:



und in gleicher Weise kann aus Aceton, Amylnitrit und Salzsäure Isonitrosoacetone erhalten werden, welches sich durch seine Alkalilöslichkeit leicht von dem beigemengten Amylalkohol trennen lässt:



Aceton giebt mit Amylnitrit und Natriumäthylat nur geringe Mengen von Nitrosoacetone; beim nachherigen Ansäuern des Gemisches tritt starker Blausäuregeruch auf, und es scheint demnach, dass der grösste Theil des entstehenden Nitrosoketons weiter zersetzt wird. Umgekehrt liefert Acetophenon mit Amylnitrit und etwas Salzsäure nur wenig Nitrosoacetophenon; beim Einleiten von Salzsäuregas scheint zwar völlige Umsetzung einzutreten, aber die Reaction complicirt sich durch das Auftreten chlorhaltiger Producte, wie solche nach Sandmeyer's Angaben²⁾ auch bei der entsprechenden Behandlung des Acetons gebildet werden.

Um festzustellen, welche der beiden Methoden sich im Allgemeinen als die brauchbarere erweisen würde, haben wir noch einige weitere Ketone der Nitrosirung unterzogen und gefunden, dass bald das eine bald das andere Verfahren den Vorzug verdient. Die Nitrosirung des Diäthylketons und des Benzalacetons gelingt ungleich besser mit Amylnitrit und Salzsäure, wohingegen Nitrosomesityloxyd nur mittelst Amylnitrit und Natriumäthylat erhalten wurde. Methylpropylketon und Phenyläthylketon können nach beiden Methoden nitrosirt werden, doch ergab die Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure auch hier erheblich bessere Ausbeuten als das andere Verfahren.

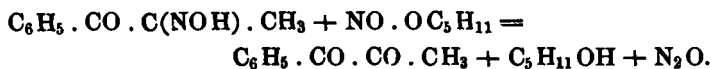
¹⁾ Diese Berichte XX, 656, 2194.

²⁾ Diese Berichte XX, 639.

Zur Darstellung der Nitrosoketone mittelst Amylnitrit und Salzsäure verfährt man am besten in der Weise, dass man zu dem Keton erst etwas Amylnitrit, dann ein wenig Salzsäure zufügt und wartet, bis die Reaction eingetreten und die gelbe bis gelbbraune Färbung verschwunden ist. Alsdann giebt man unter Abkühlung die berechnete Menge Amylnitrit langsam und allmählich zu, indem man bis zum neuen Zusatz das Wiederverschwinden der gelben Färbung abwartet. Nach einigem Stehen wird das gebildete Nitrosoketon mit verdünnter Natronlauge extrahirt und die gelbe alkalische Lösung zur völligen Entfernung des Amylalkohols mit Aether ausgeschüttelt. Das Nitrosoketon wird sodann durch Essigsäure oder sehr verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und bleibt nach dem Verdunsten desselben in fast reinem Zustande zurück. Beim Benzalacetone und Propiophenon war es nicht einmal nöthig, die gebildeten Nitrosoverbindungen dem Reactionsgemisch durch Natronlauge zu entziehen: es genügte der Zusatz von überschüssigem Ligroin, um die Nitrosoketone fast vollständig auszufällen.

Die Ausbeute ist ziemlich wechselnd: in manchen Fällen wurden 30—40 pCt., in anderen bis zu 70 pCt. der berechneten Menge von Nitrosoketon erhalten.

Wesentlich bei diesem Verfahren ist, dass niemals ein Ueberschuss von Amylnitrit während der Reaction vorhanden ist, da durch einen solchen die Nitrosoketone leicht weiter zersetzt werden. Schon früher¹⁾ wurde mitgetheilt, dass Nitrosoäthylphenylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO H) \cdot CH_3$ durch Amylnitrit unter Stickoxydulentwicklung ziemlich leicht in Benzoylacetyl umgewandelt wird:

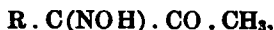


In gleicher Weise kann Nitrosocampher unter etwas abgeänderten Bedingungen (durch nascirende salpetrige Säure) ziemlich glatt in N_2O und Campherchinon verwandelt werden (vergl. die nächste Abhandlung). Auch Nitrosoacetone und Nitrosoacetophenone werden durch Erwärmen mit Amylnitrit unter stürmischer Gasentwicklung weiter zersetzt; doch scheint hier die Reaction in anderer Weise zu verlaufen, da es uns bisher nicht gelungen ist, die entstehenden Ketoaldehyde (Benzoylformaldehyd und Acetylformaldehyd) aus dem Reactionproducte abzuscheiden.

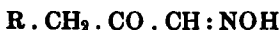
Noch möchten wir bemerken, dass die Nitrosoketone, welche aus den Ketonen $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ entstehen, sich wohl als isomer erweisen werden mit denjenigen, welche V. Meyer und seine Mitarbeiter

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2176.

aus den alkylirten Acetessigäthern erhielten. Letztere besitzen zweifellos die Formel:



während ersteren sehr wahrscheinlich die Constitution:



zukommt, da, wie anderweitige Versuche gezeigt haben, die Methylgruppe sehr viel reactionsfähiger ist und ihren Wasserstoff leichter austauscht als die Methylengruppe.

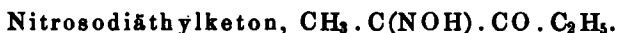
Propylnitrosomethylketon, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$, bildet, aus Ligroin umkrystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen, welche etwas niedriger, bei $48-51^\circ$, schmelzen als die von Meyer und Züblin¹⁾ aus Aethylacetessigäther dargestellte und aller Wahrscheinlichkeit nach isomere Verbindung (Methylnitrosopropylketon).

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \cdot \text{NO}$
N	12.16	12.17 pCt.

Das entsprechende Osazon, aus 1 Molekül des Nitrosoketons mit 2 Molekülen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung dargestellt, bildet gelbliche bei $162-163^\circ$ schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Ber. für	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ $\text{CH} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$
N	20.06		20 pCt.

Das Glyoxim des Propylnitrosomethylketons $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$, schmilzt bei 168° . Es wurde aus dem Nitrosoketon mit salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung erhalten.



Farblose glänzende Blättchen, die bei $59-62^\circ$ schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NO}$
N	11.82	12.17 pCt.

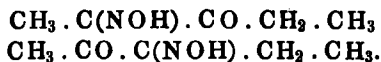
Das Osazon, in gleicher Weise dargestellt wie dasjenige des Propylnitrosomethylketons, schmilzt bei $166-169^\circ$.

	Gefunden	Ber. für	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$
N	20.15		20.00 pCt.

Glyoxim des Nitrosodiäthylketons.

Farbloses Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt bei $170-172^\circ$ liegt.

Das Nitrosodiäthylketon ist, wie die folgenden Formeln zeigen, ebenfalls isomer mit der von Meyer und Züblin dargestellten Verbindung:



¹⁾ Meyer und Züblin, diese Berichte XI, 323, 695.

Andererseits ist leicht ersichtlich, dass beide Nitrosoketone in ihren Osazonen und Glyoximen übereinstimmen müssen, was in der That der Fall ist.

Das Osazon und Glyoxim des Propylnitrosomethylketons muss sich jedoch von denjenigen der beiden anderen Verbindungen unterscheiden:

	Schmp.	Osazon Schmp.	Glyoxim Schmp.
Propylnitrosomethylketon . . .	48—51°	162—163°	168°
Methylnitrosopropylketon . . .	53—55°	166—168° ¹⁾	170° ²⁾
Nitrosodiäthylketon	59—62°	166—169°	170—172°

Nitrosomesityloxyd, $\text{CH}_3 \text{>C:CH.CO.CH:NOH}$, wurde, wie bereits erwähnt, nur aus Mesityloxyd, Amylnitrit und alkoholischem Natriumäthylat erhalten. Es schmilzt, aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, bei 102°. Der Körper bildet harte, farblose Prismen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O.NO}$
C	56.66	56.69 pCt.
H	7.08	7.09 >
N	11.1	11.02 >

Nitrosopropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.C(NO H).CH}_3$, bildet, aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, kleine farblose Nadeln, die bei 108—110° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O.NO}$
N	8.85	8.58 pCt.

Nitrosobenzalacetone, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH:CH.CO.CH:NOH}$, krystallisirt schön aus Wasser, Benzol, Essigäther und Chloroform und schmilzt bei 143—144°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O.NO}$
N	8.2	8.0 pCt.

Bei längerem Stehen zersetzt sich der Körper leicht unter Blausäureentwicklung.

Das Nitrosobenzalacetone erhielten wir auch durch Condensation von gleichen Molekülen Nitrosoacetone, Benzaldehyd und alkoholfreiem Natriumäthylat.

¹⁾ Eine kleine von Hrn. Prof. v. Pechmann freundlichst überlassene Probe des aus Acetylpropionyl dargestellten Osazons schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol um ca. 5° höher als ursprünglich (161—162.5°) angegeben war (diese Berichte XXI, 1414).

²⁾ Schramm, diese Berichte XVI, 181.

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 $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}$ 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-