

Dichte des Alkohols: 0.7986 ($d^{14^{\circ}/4^{\circ}}$).

Brechungsindex des Alkohols: 1.36329 (Winkel 60°), Temperatur 17° ;

B) von Dehydrocinchen:

Procentgehalt der Lösung: 30.64 pCt.,

Dichte: 0.8888 ($d^{14^{\circ}/4^{\circ}}$).

Brechungsindex: 1.43196 (Winkel $48^{\circ} 20'$), Temperatur 18° .

Aus diesen Daten ergibt sich für das Cinchen eine Molecularrefraction von 89.7 und für das Dehydrocinchen von 88.1 ¹⁾. Beim Cinchen ist dieselbe also um 1.6 Einheiten grösser als beim Dehydrocinchen. Es stimmt dies befriedigend mit der Ansicht überein, dass beide Körper im Verhältniss von Vinyl- und Acetylenverbindung zu einander stehen, wofür sich nach den Entwicklungen im theoretischen Theil eine Differenz der Molecularrefractionen von 1.77 Einheiten ableitet. Hrn. Rampini, der mehrere schwierige Präparate, wie Cincholeuponsäure, Dehydrocinchen, Cinchotenin etc., für uns darstellte und uns auch sonst mehrfach mit grossem Geschick unterstützte, sagen wir unseren besten Dank. Desgleichen Hrn. Dr. Münch, der eine grössere Zahl von Analysen für uns ausführte.

217. A. Angeli und E. Rimini: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf einige Oxime der Campher- (Camphan-) reihe.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Aus den interessanten Arbeiten von Claisen und Stock und von Claisen und Manasse ist bekannt, dass einige Isonitrosoverbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure unter Abspaltung der Oximgruppe sich in Ketone verwandeln. Bei der Untersuchung des Verhaltens einiger Oxime der Camphangruppe gegen salpetrige Säure haben wir nun gefunden, dass die Reaction einen anderen Verlauf nimmt und Körper entstehen, welche zwei Stickstoffatome enthalten.

¹⁾ Die Werthe für die Molecularrefractionen sind etwas zu niedrig, weil die Brechungswinkel der Lösungen und des Alkohols bei etwas höherer Temperatur bestimmt wurden als die dichten. Ferner hätte der Procentgehalt beider Lösungen möglichst gleich genommen werden sollen. Der Einfluss, welchen diese Ungenauigkeiten auf die Differenz der Molecularrefractionen ausüben, ist aber so klein, dass dadurch unsere Schlussfolgerungen nicht alterirt werden.

Wenn man Camphenonoxim¹⁾



oder Campheroxim



in Eisessiglösung mit concentrirter Natriumnitritlösung behandelt, nimmt die Flüssigkeit unter Erwärmung eine braungelbe Färbung an; zur Vollendung der Umsetzung erwärmt man einen Augenblick auf dem Wasserbade und alsbald scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch violette Oeltropfen ab, die sich langsam entfärben. Durch Wasserzusatz erstarren dieselben zu einer prachtvollen Krystallmasse, die sich aus Alkohol reinigen lässt.

Die aus Camphenonoxim erhaltene Verbindung schmilzt bei 47° und hat die Formel



aus Campheroxim entsteht eine bei 43° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung



Die neuen Verbindungen sind in Säuren und Alkalien unlöslich und geben nicht die Liebermann'sche Reaction. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie unter Gasentwicklung zersetzt.

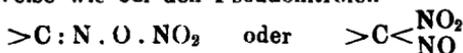
Ihre Constitution wird wahrscheinlich durch die folgenden Formeln auszudrücken sein:



Dabei bleibt aber noch zu entscheiden, wie die Structur der Gruppe $>\text{C}(\text{NO})_2$ gedeutet werden soll. Es sind auch hier die zwei Möglichkeiten



in ähnlicher Weise wie bei den Pseudonitrolen



in Betracht zu ziehen.

Auch das Mentonoxim scheint ein ähnliches Verhalten gegen salpetrige Säure zu bekunden; die entstehende neue Verbindung bildet mit Schwefelsäure wahrscheinlich unter Stickoxydentwicklung das Menton zurück.

Wir können vor der Hand nicht aussagen, ob die hier beschriebene Reaction einer ausgedehnten Anwendung fähig ist; jedenfalls wird sie sich in einigen Fällen zur besseren Charakteristik der Isonitrosoverbindungen verwenden lassen.

Bologna, April 1895.

¹⁾ Angeli, Gazzetta chimica 24, 47.