

**393. G. Oddo: Ueber die Constitution der Isonitrosoketone.**

(Eingegangen am 29. Juli.)

M. Fileti und G. Ponzio<sup>1)</sup> haben in zwei aufeinander folgenden Arbeiten gezeigt, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure oder Natriumäthylat auf die Ketone der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$  sich nicht das Isonitrosoderivat  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ , entsprechend einem Ketoaldehyd, bildet, wie s. Z. Claisen und Manasse<sup>2)</sup> angaben, sondern dasjenige eines  $\alpha$ -Diketons.

Zu demselben Schlusse kamen auf andere Weise Gabriel und Kalischer.<sup>3)</sup> Letzterer hat im letzten Hefte der Berichte<sup>4)</sup> nachgewiesen, dass das von Claisen und Manasse aus Methylpropylketon mittels Amylnitrit und Salzsäure erhaltene Isonitrosoketon (Schmp. 48—51°) mit dem von V. Meyer und Züblin<sup>5)</sup> aus Aethylacetessigester und salpetriger Säure dargestellten Körper  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (Schmp. 53—55°) structuridentisch ist. Beide liefern in der That die Dimethylpyrazindicarbonsäure.

Seit einiger Zeit bin ich nun mit einer Arbeit über Isonitrosocampher beschäftigt; ich stellte das Präparat sowohl nach Claisen und Manasse aus Amylnitrit, Natrium und Campher<sup>6)</sup> in eithätherischer Lösung, als auch nach der von mir angegebenen Methode<sup>7)</sup> aus Natriumnitrit und Camphocarbonsäure dar.

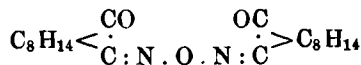
Es wurde beobachtet, dass diese verschiedenen Producte in einigen Reactionen sich völlig gleich, in anderen hingegen ganz verschieden verhalten.

So geben beide bei weitergehender Einwirkung von salpetriger Säure das Campherchinon und mittels Schwefelsäure Campherimid.

Die Silber- und Natriumsalze liefern mit Aethyljodid denselben Aethyläther, welcher bei 73° schmilzt, mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser krystallisirt und bei höherer Temperatur sehr unbeständig ist.

Benzoylchlorid giebt, nach der Baumann'schen Methode, dasselbe Benzoylderivat (Schmp. 127—128°). Verschieden dagegen verhalten sich beide Körper gegen Acetylchlorid.

Der Isonitrosocampher aus der Carbonsäure liefert mit diesem Reagens unter verschiedenen Bedingungen stets das Anhydrid:



<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 24, 290.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 526.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1040.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1513.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 11, 323.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 22, 530 und Ann. d. Chem. 274, 71.

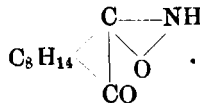
<sup>7)</sup> Gazz. chim. ital. 23, 85 (vol. I).

Schmp. 172°, aus welchem ein Monoxim und ein Monohydrazon dargestellt wurde.

Das nach Claisen und Manasse erhaltene Präparat lieferte bei directer Einwirkung von Acetylchlorid eine bei 222° schmelzende, noch nicht eingehender studirte Substanz.

In Aetherlösung wandelt die berechnete Menge desselben Chlorids den Isonitrosocampher (Claisen und Manasse) in ein Isomeres um, dessen Schmelzpunkt nur um wenige Grade tiefer liegt (151 statt 153°). Letzteres löst sich in Alkalien, ohne die Lösung gelb zu färben, giebt leichtflüssige und sehr beständige Methyl- und Aethyl-derivate (resp. Sdp. 270° und 278°) und reagirt auch mit Benzoylchlorid. Es liefert nicht, wie dies der Isonitrosocampher thut, das Campherchinon bei der Reaction mit salpetriger Säure in Essigsäure.

Sehr wahrscheinlich ist für diese Substanz die Constitutionsformel:



Das verschiedene Verhalten der beiden Isonitrosocampher findet eine befriedigende Erklärung in der Annahme, dass die beiden Körper stereoisomere sind, von welchen das Eine (Oddo) als Antiisonitrosocampher, das Andere (Claisen) als Synisonitrosocampher aufzufassen wäre.

Es würde durch obige Annahme klar, weshalb die verschiedenen und noch structuridentischen Isonitrosoketone, je nach den Darstellungsweisen (V. Meyer oder Claisen), verschiedene Schmelzpunkte haben und weshalb diese Letzteren doch nur wenig von einander abweichen.

Es wäre jedoch verfrüht, diese Annahme als fest begründet anzusehen, und habe ich deshalb nur darauf hinweisen wollen, da in letzter Zeit mehrere Experimentatoren sich mit der Constitution der Isonitrosoketone befasst haben. Ich bitte darum, mir diesen Theil des genannten Gebietes überlassen zu wollen.

Die ausführliche Arbeit, welche unter Mitwirkung des Hrn. Leonardi zu Ende geführt wird, soll demnächst in der *Gazzetta chimica italiana* erscheinen.

Palermo, Universitäts-Laboratorium, im Juli 1895.