

nach wenigen Tagen bilden kann, beim Erwärmen auf kaum 160° sehr heftig explodiert.

Die glatte Oxydierbarkeit (und auch Hydrierbarkeit) der aus zerfallendem Natriumazid $\text{NaN} \dots \text{N}_2$ bloßgelegten Imidgruppe durch molekularen Sauerstoff (bzw. Wasserstoff) haben wir¹²⁾ schon beschrieben; wir wollen nur hinzufügen, daß die Oxydation $\text{NaN}_3 + \text{O}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{N}_2$ auch bei Temperaturen, wo noch keine Spur von freiwilligem Zerfall eintritt, nämlich unterhalb 270°, zwar sehr langsam, aber doch merklich fortschreitet. Der molekulare Sauerstoff kann also die durch die Wärme zwar gelockerte, aber noch nicht zerfallsfähige $\text{NaN} \dots \text{N}_2$ -Bindung trennen, indem er die N_2 -Gruppe von der $\text{NaN} \dots$ -Gruppe verdrängt.

Weil die Schwierigkeit der Ammoniak-Oxydation nach unserem Verfahren nur in dem an sich (d. h. ohne Aktivatoren) langsamen Verlauf des ersten Ganges: $\text{HNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} \rightarrow 2 \text{HN} \dots + 2 \text{H}_2\text{O}$ liegt, während der zweite Gang: $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit großer Affinität verläuft, kann man vorhersagen, daß Hydroxylamin, $\text{HNH} \cdot \text{OH}$, in dem durch die Wasser-Bildung intramolekular die Loslösung der $\text{HN} \dots$ -Gruppe von selbst verläuft, schon bei niederen Temperaturen zu Nitrit und Nitrat oxydierbar sein wird. Wir fanden, daß Hydroxylamin-Sulfat, mit der 10-fachen Menge Natronkalk trocken gemischt, schon bei 20° autoxydabel ist und in Luft oder schneller in Sauerstoff nach einigen Tagen in Nitrit übergeht. Erwärmt man zum Schluß auf 120°, so erhält man leicht 40% der berechneten Menge Nitrit neben 20% des berechneten Nitrates, und bei noch langsamerer Zersetzung des Hydroxylamins wird man allen Stickstoff in Nitrit und Nitrat überführen können. Aktivatoren, wie Nickelcarbonat, Kupferpulver oder Silberpulver, sind eher schädlich als förderlich, und Oxydationsmittel, wie Bleidioxyd, Mangandioxyd, Bariumperoxyd an Stelle von molekularem Sauerstoff, bringen höchstens $\frac{1}{6}$ der berechneten Nitrit-Nitrat-Ausbeute zustande, gemäß unserer Folgerung, daß die zweite Reaktion: $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nur mit dem molekularen Sauerstoff glatt abläuft.

221. Mario Passerini: Über die Einwirkung von Cyankalium auf Pernitroso-Derivate.

[Aus d. Laborat. für pharmazeut. Chemie d. Universität Florenz.]

(Eingegangen am 2. April 1927.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß man durch Einwirkung von Cyankalium auf Pernitroso-campher und Pernitroso-fenchon die Kaliumsalze des 2-Cyan-2-[nitroso-hydroxylamino]-camphans bzw. 2-Cyan-2-[nitroso-hydroxylamino]-fenchans erhält. Von diesen Salzen aus kommt man durch Einwirkung von Mineralsäure und Erhitzen leicht zu den Cyanhydrinen des Camphers bzw. Fenchons, von welchen Verbindungen ich als erster die Darstellungsmethode angegeben und die Formel festgestellt habe.

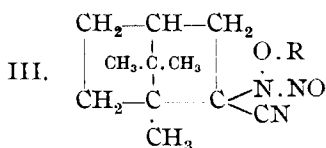
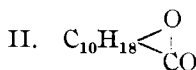
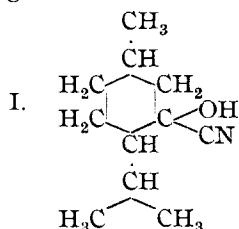
Als ich nun meine Reaktion mit Cyankalium auf andere Pernitroso-Derivate ausgedehnt und gerade das Studium des Produktes aus Pernitroso-menthon beendet hatte, kam mir die vor kurzem erschienene Arbeit der HHrn. Houben und Pfankuch²⁾ zur Kenntnis. Wie diese Autoren, habe

¹²⁾ B. 59, 2574 [1926].

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 559; C. 1926, I 644.

²⁾ B. 60, 586 [1927].

auch ich mit Hilfe meiner Reaktion das Cyanhydrin des Menthons (I) erhalten, welches man durch direkte Einwirkung von Blausäure auf Menthon nicht gewinnen kann. Intermediär bildet sich auch in diesem Fall das Kaliumsalz des Cyan-[nitroso-hydroxylamino]-menthans; da aber diese Verbindung ziemlich unbeständig ist, so zersetzt sie sich schon beim gewöhnlichen, für den Verlauf der Reaktion nötigen Aufkochen teilweise in N_2O und Menthon-cyanhydrin. Ein Teil des Cyan-[nitroso-hydroxylamino]-menthans bleibt jedoch als Kaliumsalz in der Lösung und wird durch Mineralsäuren daraus als ein Öl gefällt, das ich wegen seiner Unbeständigkeit nicht habe reinigen können.



Für das Cyanhydrin des Menthons habe ich die folgenden Konstanten gefunden: Schmp. $145-146^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +95.88^{\circ}$.

Die HHrn. Houben und Pfankuch haben durch Hydrolyse mit methylalkoholischem Kali aus diesem Cyanhydrin eine ungesättigte, nicht krystallisierende Säure erhalten, die sie durch Überführung in das Amid identifizierten. Ich habe aus demselben Cyanhydrin durch Hydrolyse mit Salzsäure eine gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. $78-79^{\circ}$ und $[\alpha]_D^{25} = +20.46^{\circ}$ gewonnen, welche nach ihren Eigenschaften das Lacton einer Oxy-menthan-carbonsäure (II) sein muß. Man kann demnach als wahrscheinlich annehmen, daß bei dieser Hydrolyse das Hydroxyl des Menthon-cyanhydrins in den Menthon-Ring wandert, worauf dann der Lacton-Ringschluß erfolgt.

Ferner lese ich in der Veröffentlichung der HHrn. Houben und Pfankuch, daß sie sich vorbehalten, meine Reaktion mit K-Cyanid auf andere Pernitroso-Derivate bzw. Nitrimine auszudehnen. Ich erhebe keinen Anspruch darauf, die Untersuchungen der genannten Herren zu stören, welche im besonderen die Säuren interessieren, die man mit Hilfe dieser Reaktion erhalten kann. Die Säuren haben für mich kein spezielles Interesse, obgleich sie noch zu dem Gebiet meiner Untersuchungen gehören würden; dagegen werde ich meinerseits das Studium der von mir aufgefundenen Reaktion zwischen Cyankalium und Pernitroso-Derivaten fortsetzen.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über diese Reaktion habe ich unter anderem bereits gefunden, daß bei der Reduktion des 2-Cyan-2-[nitroso-hydroxylamino]-camphans mit Aluminium-Amalgam *d*- und *l*-Bornylamin entstehen, ferner daß man durch Zersetzung des Silbersalzes in der Wärme Campher neben einer öligen Verbindung erhält, und daß bei der Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz ziemlich beständige und gut krystallisierende Äther von der allgemeinen Formel III gewonnen werden.

Der Methyläther hat den Schmp. $104-106^{\circ}$ und das $[\alpha]_D^{20} = -20.49^{\circ}$, der Äthyläther schmilzt bei $51-53^{\circ}$.