

Dieses besass in Schwefelkohlenstoff Absorptionsmaxima bei 578, 539, 503 m $\mu$ . Die Verbindung ist noch unbeständiger als Eschscholtzxanthin.

C<sub>40</sub>H<sub>50</sub> Ber. C 90,45 H 9,55% Gef. C 89,69 H 9,63%

Bei der Mikrohydrierung in Eisessig mit Platinoxyd nahmen 4,77 mg Substanz 3,28 cm<sup>3</sup> Wasserstoff auf, was 14,35 Doppelbindungen entspricht.

### Zusammenfassung.

Aus je einer roten und orangefarbenen Varietät von Eschscholtzia californica konnten Eschscholtzxanthin, Zeaxanthin und Xanthophyll kristallisiert isoliert werden. Violaxanthin liess sich spektroskopisch und durch Umlagerung in das furanoide Auroxanthin nachweisen. Eschscholtzxanthin wurde dem Ozonabbau unterworfen. Es konnte mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform in einen Carotinoidkohlenwasserstoff, den wir Anhydro-eschscholtzxanthin nennen, umgewandelt werden. Die erhaltenen Resultate werden diskutiert und es wird gezeigt, dass im Eschscholtzxanthin ein 3,3'-Dioxy-dehydro- $\beta$ -carotin (I) und im Anhydro-eschscholtzxanthin ein Kohlenwasserstoff II vorliegt, der in den beiden Kohlenstoffringen zwischen den C-Atomen 2-3 und 4-5 sowie 2'-3' und 4'-5' je zwei Kohlenstoffdoppelbindungen enthält.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

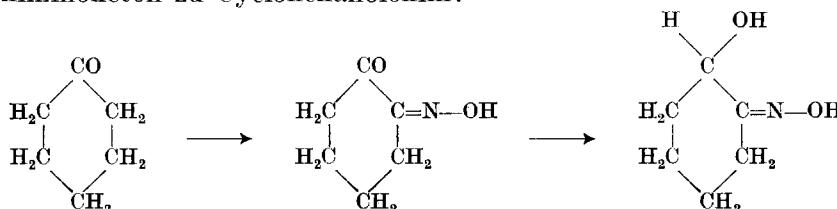
---

## 52. Bemerkung über die Einwirkung von Alkylnitriten auf Cyclohexanon in Gegenwart von Natrium und Natriumäthylat

von F. Allisson und H. E. Fierz-David.

(12. I. 51.)

Bei Versuchen zur Herstellung von 2-Isonitroso-cyclohexanon durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf Cyclohexanon in Gegenwart von Natrium haben wir eine Verbindung erhalten, die mit grosser Wahrscheinlichkeit als Cyclohexanol-(2)-on-(1)-oxim identifiziert werden konnte. Es hat also neben der Nitrosierung eine Reduktion stattgefunden. Die beim Umsetzen des Cyclohexanons mit Isoamylnitrit auftretende rote Färbung liess auf eine Bildung der Isonitrosoverbindung schliessen. Der dadurch frei werdende Amylalkohol reduzierte mit dem noch vorhandenen Natriummetall das primär entstandene Oximinoketon zu Cyclohexanoloxim:



Die isolierte Verbindung, Smp. 115°, ist farblos; Stickstoffgehalt 10,88% (ber. für C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N: 10,85%). Sie gibt keine  $\alpha$ -Oximino-ketonreaktion nach *Taylor*<sup>1)</sup>. Sie enthält zwei aktive Wasserstoffatome (bestimmt nach *Zerewitinooff*). Ihre Lösung in Natronlauge ist nicht gelb gefärbt.

Begünstigt man bei ihrer Darstellung die Reduktionsmöglichkeit, dann steigt die Ausbeute.

*Blendermann, Rosenbusch & Sirringhaus*<sup>2)</sup> bereiteten das Cyclohexanol-(2)-on-(1)-oxim über das Cyclohexanol-(2)-on-(1) (Adipoin). Ihr Oxim schmolz bei 102—103°, während ihr aus Chloreyclohexanon bereitetes Adipoin bei 108° schmolz. Diese Angaben sind jedoch insofern mit Vorsicht aufzunehmen, als in der Literatur für den Schmelzpunkt des Oxyketons Werte von 92—130° angegeben sind.

Auf dem von uns beschrittenen Weg wurde die Verbindung noch nie hergestellt.

Das Natrium-2-isonitroso-cyclohexanon-(1) wurde mit Octylnitrit nach der Methode von *Pezold & Shriner*<sup>3)</sup> hergestellt.

Die Reduktion zum Amin gelang nicht. In sehr schlechter Ausbeute wurde etwas Decahydro-phenazin erhalten.

### Experimenteller Teil.

a) 12,25 g über Chlorcalcium getrocknetes Cyclohexanon wurden in 400 cm<sup>3</sup> Äther in einen 500-cm<sup>3</sup>-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührer mit Quecksilberverschluss, einem Thermometer und einem Tropftrichter versehen war. Mit der Aussenluft stand er durch ein mit Chlorcalcium beschicktes Röhrchen in Verbindung. Der Kolben wurde mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. In die kalte Lösung wurden 3 g feine Natriumschnitzel (unter absolutem Äther zerschnitten) gegeben. Das Natrium reagierte nur langsam. Die Lösung färbte sich allmählich gelb. Das Amylnitrit wurde so zugetropft, dass die Temperatur —2° nie überschritt. Die Lösung färbte sich nach den ersten Tropfen gelb-rot. Nach einiger Zeit schied sich ein festes Produkt aus. Nachdem alles Amylnitrit zugetropft war, wurde noch drei Stunden bei 0° gerührt. Dann wurden einige Eissstücke und darauf noch 80 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt. Die rote wässrige Schicht wurde von der Ätherschicht im Scheidetrichter getrennt und viermal mit Äther ausgeschüttelt, um den Amylalkohol und das Cyclohexanon zu entfernen. Die Lösung wurde mit Salzsäure (1:1) schwach kongosauer gemacht, mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit je 150 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Die zurückgebliebene braungelbe kristalline Masse wurde fünfmal aus Wasser, unter Zusatz von Aktivkohle, umkristallisiert. Das Produkt kristallisiert in weissen Tafeln aus, Ausbeute 1,5 g.

Gibt man, unter denselben Bedingungen wie oben, das Isoamylnitrit gleich nach der Zugabe des Natriums zum Cyclohexanon, dann erhält man 7,5 g desselben Produktes.

b) Ersetzt man im obigen Versuch das Natrium durch Natriumäthylat, so erhält man das von *Borsche*<sup>4)</sup> beschriebene Cyclohexanon-(2)-dioxim-(1,3), das aus Methanol in schönen gelben Nadeln kristallisiert. Die Kristalle verwittern beim Liegen an der Luft. Sie zersetzen sich unter Braunfärbung gegen 200° und lösen sich in Natronlauge mit rotgelber Farbe.

c) Ersetzt man im Versuch b) das Isoamylnitrit durch Octylnitrit, so erhält man das Natrium-2-isonitroso-cyclohexanon.

<sup>1)</sup> Soc. **31**, 2018 (1931).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **54**, 4707 (1932).

<sup>2)</sup> A. **400**, 64 (1913).

<sup>4)</sup> C. **1909**, II, 1549.

## Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf Cyclohexanon — in Gegenwart von Natrium — wurde eine Verbindung erhalten, die mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit als Cyclohexanol-(2)-on-(1)-oxim identifiziert werden konnte.

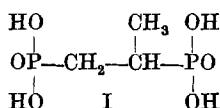
Organisch-technisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 53. Anlagerung von Diäthylphosphit an eine Doppelbindung

von G. Schwarzenbach, P. Ruckstuhl und J. Zurec.

(13. I. 51.)

Eine kurze Veröffentlichung von Rueggeberg, Chernack & Rose<sup>1)</sup>, „Anomalous Reaction of Allyl Bromide with Sodium Dibutyl Phosphite“, veranlasst uns, einen analogen Befund auf Grund von Versuchen, die im Juni 1946 durchgeführt wurden, mitzuteilen. Beim Umsatz von Natriumdiäthylphosphit mit Allylchlorid unter verschiedenen Bedingungen (vor allem wurde das Lösungsmittel variiert und der Versuch sowohl in Alkohol als auch in Äther oder in Toluol durchgeführt) entstand als Hauptprodukt immer wieder ein Öl, welches im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (13 mm) zwischen 198° und 200° destillierte. Die Analyse lieferte für den Phosphorgehalt: P = 19,8% (bei der Verbrennung für C und H ergaben sich keine guten Werte, da kleine Mengen des Öls unzersetzt wegdestillierten) und bei der Molekulargewichtsbestimmung (Methode Rast in Tetrabrommethan als Lösungsmittel) wurde als Mittelwert gefunden: M = 326. Es handelt sich also um den Tetraäthylester einer Propylen-diphosphonsäure:  $C_3H_6[PO_3(C_2H_5)_2]_2$  (Ber. M = 316; P = 19,7%). Ein Ester der phosphorigen Säure kann es deshalb nicht sein, weil bei der Verseifung im Einschmelzrohr eine Lösung entsteht, welche kein Jod aufnimmt. Die Substanz erwies sich verschieden von dem von uns ebenfalls dargestellten Tetraäthylester der Trimethylen-diphosphonsäure, der bei 212—213° destilliert<sup>2)</sup>. So war es naheliegend, der zugrunde liegenden Säure die Formel I zuzuschreiben. Die



<sup>1)</sup> Am. Soc. 72, 5336 (1950).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach & J. Zurec, M. 81, 202 (1950).