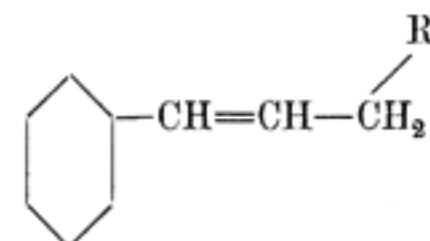


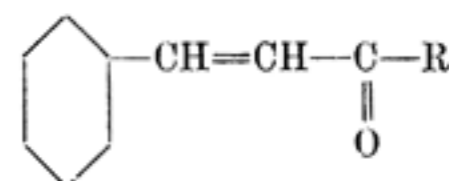
Zur Kenntniss der Pseudonitrosite;

von *Heinrich Wieland*.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ wurde darge-
gethan, dass bei ungesättigten, gemischt-aromatischen Verbindungen die Befähigung zur Bildung dimolekularer, nitrositartiger Körper von der Natur des der Doppelbindung benachbarten Radicals abhängt. Es wurde dort festgestellt, dass Körper vom Typus



im Stande sind, sich mit Stickstoffsessquioxyd zu sogenannten Pseudonitrositen zu verbinden, während das System



diese Eigenschaft nicht mehr, oder, wie das Benzalacetone, nur in äusserst geringem Maasse besitzt.

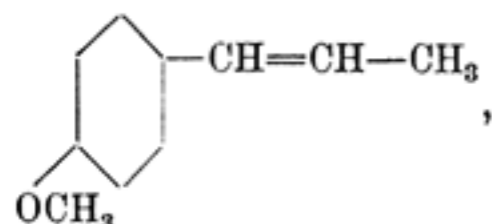
Dieses Resultat wurde aus den Untersuchungen des Zimmtaldehyds, Benzalacetophenons, Benzal- und Dibenzalacetons abgeleitet und neuerdings beim Studium des Benzalmalonesters, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=C(COOR)}_2$, und des Zimmtsäurenitrils, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CN}$, welches das stark negative Cyanradical zur reagirenden Aethylenbindung in Nachbarschaft trägt, bestätigt: auch diese beiden Verbindungen geben keine nitrositartigen Derivate.

Während sich die citirte Arbeit ausschliesslich mit den Additions- und Substitutionsproducten der *nicht* nitrositbildenden

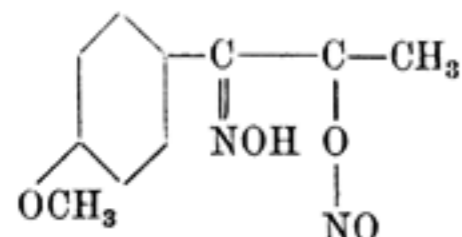
¹⁾ Diese Annalen **328**, 154 ff.

Klasse beschäftigte, sollen in der vorliegenden die Ergebnisse behandelt werden, die das Studium der Pseudonitrosite zu Tage förderte.

Das erste Pseudonitrosit hat Tönnies²⁾ in dem Abkömmling des Anethols,



vor 25 Jahren im hiesigen Laboratorium entdeckt; er hat ihm später³⁾, auf Grund einer Reihe irrtümlich aufgefasster Reaktionen, die Constitution eines echten Nitrosits mit der Formel

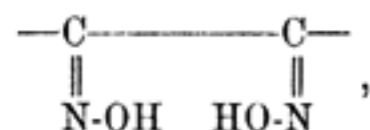


beigelegt.

Einige Jahre nach der letzten Publication von Tönnies über diesen Gegenstand hat A. Angeli⁴⁾ die Untersuchung dieser sogenannten Nitrosite an anderen ungesättigten Aethern, am Safrol, Isosafrol, Eugenol, Isoeugenol u. a. erfolgreich wieder aufgenommen. Ihm gelang es nachzuweisen, dass die aus den primären Nitrositen durch Wasserabspaltung entstehenden Anhydride, deren ersten Vertreter ebenfalls schon Tönnies in der Hand gehabt, aber nicht richtig erkannt hatte, zur Klasse der Glyoximperoxyde,



gehören; unter Anwendung einer sinnreichen Reduktionsmethode wurden diese Peroxyde in die entsprechenden Glyoxime,

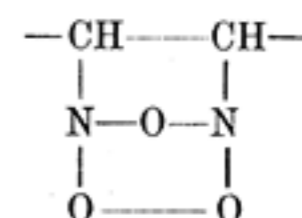


²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1511.

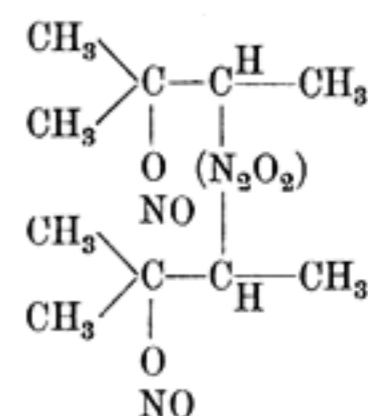
³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2982.

⁴⁾ Gazz. chim. **23**, 124 (1893); **25**, 188 (1895).

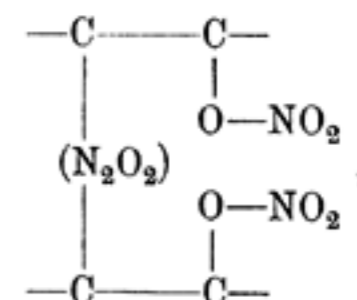
verwandelt, die dann durch Oxydation nach einem von Beckmann⁵⁾ und von Scholl⁶⁾ angegebenen Verfahren wieder in die ursprünglichen Peroxyde übergeführt werden konnten. Durch diese Reactionsfolge war der Beweis geliefert, dass bei der Addition von N_2O_3 an die erwähnten aromatischen Aether die beiden Stickstoffatome in *directe Bindung* mit Kohlenstoff getreten sind. Angeli hat auf Grund dieser Beobachtungen den von ihm dargestellten Nitrositen die Constitution



zugeschrieben und angenommen, dass auch die Nitrosite der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe derselben Kategorie angehören. Diese Verallgemeinerung hat sich als irrtümlich erwiesen, nachdem J. Schmidt⁷⁾ für das Amylennitrosit unzweifelhaft die Configuration



nachgewiesen und wahrscheinlich gemacht hat, dass die von Wallach entdeckten Nitrosate,



⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1588.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3496.

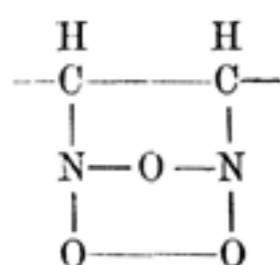
⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2323.

Oxydationsproducte der Nitrosite darstellten; wir werden des Weiteren noch einer Anzahl von Reactionen begegnen, die eine scharfe Unterscheidung der beiden Klassen erlauben.

Somit ist fürs Erste noch einmal darauf hinzuweisen, dass die Nitrosite der aliphatischen und der gemischt-aromatischen Reihe principiell verschiedenen Typen angehören.

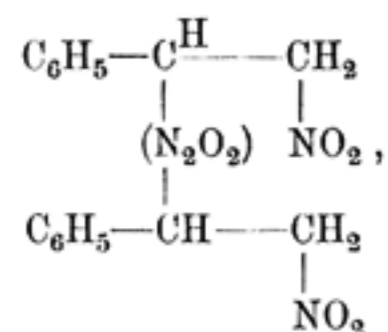
Ueber die Constitution der Pseudonitrosite.

Die Angeli'sche Formulirung der Pseudonitrosite mit dem eigenartigen bicyklischen Ringsystem



entbehrt bei völligem Mangel ähnlicher Verbindungen an und für sich schon grosser Wahrscheinlichkeit. Sie erklärt zwar die Peroxydbildung mit einer gewissen Ungezwungenheit, lässt dafür aber den andern Reactionen gegenüber im Stiche. Wie ich weiter unten zeigen werde, lässt sich die Frage der Peroxydbildung losgelöst von der Constitution des primären Nitrosits behandeln.

In einer Arbeit über die sogenannten Styrolnitrosite⁸⁾ wurde vor einiger Zeit nachgewiesen, dass dem Additionsproducte von N_2O_3 an Styrol, das den einfachsten Repräsentanten der Pseudonitrositreihe darstellt, die Constitution



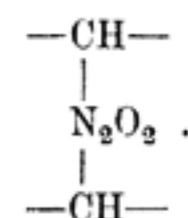
zukommt, dass wir in ihm also ein Bisnitrosophenylnitroäthan anzunehmen haben. Gab auch bei der grossen Zersetzlichkeit des Körpers die Bestimmung der Molekulargrösse keine absolut

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2558.

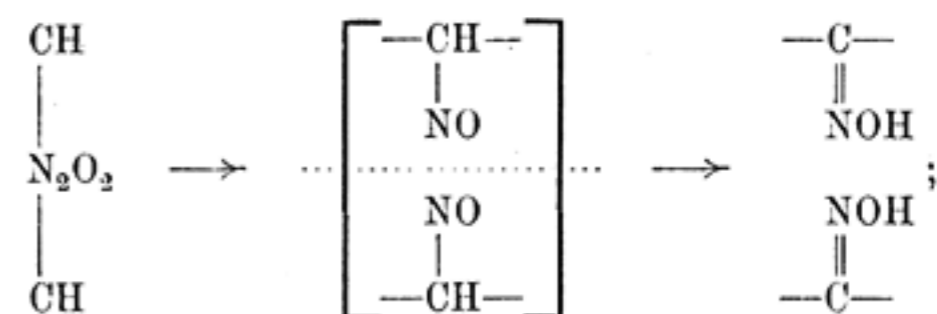
einwandfreien Werthe, so konnte doch aus den Reactionen die angeführte Constitution mit Sicherheit erwiesen werden. Dass diese Constitution den Pseudonitrositen ganz allgemein zukommt, dass also die bis jetzt bekannten sogenannten α -Nitrosite der gemischt-aromatischen Reihe wohl ohne Ausnahme nitrierte Bisnitrosokörper sind, ergab sich mit Bestimmtheit beim Studium der Abkömmlinge des Phenylisocrotonesters, des Benzalacetons und bei der Neubearbeitung des Anethols. Vollkommen im Einklange damit stehen die Resultate, die Angeli bei seinen Arbeiten über die genannten Verbindungen dieser Reihe erhalten hat.

Die Reactionen der Pseudonitrosite.

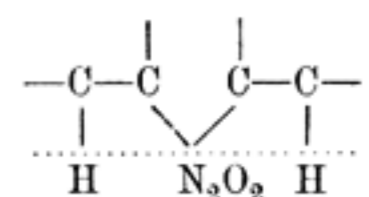
Allgemein handelt es sich bei den Reactionen der Pseudonitrosite um Reactionen der secundären Bisnitrosogruppe,



Je nach der Art des Eingriffs wird der Bisnitrosocomplex in zwei einfache Gruppen zerlegt

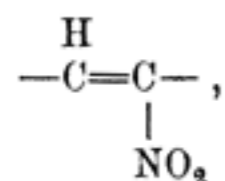


der gesammte Stickstoff bleibt dem organischen Rest erhalten. Oder er tritt mit je einem benachbarten Wasserstoffatom

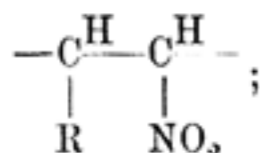


das für diese Reaction typisch zu sein scheint, in anorganischer Form aus; dabei treten untersalpetrige Säure, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$, bzw. ihre Spaltungsstücke Stickoxydul und Wasser auf; die Bisnitroso-

gruppe reagiert vollkommen wie Halogen. Die organischen Endproducte sind in diesem Falle der ungesättigte Nitrokörper



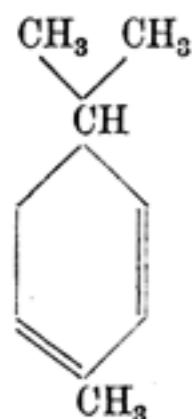
bezw. monomolekulare Producte der Addition, in denen der Bisnitrosorest durch das Radical einer organischen Base, durch Hydroxyl, Alkoxyl oder durch einen Säureesterrest ersetzt sein kann:



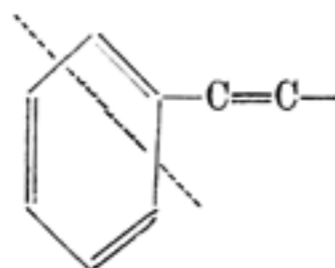
auf die einzelnen Fälle wird unten eingegangen werden.

Umsetzungen, in denen das Skelett des Bisnitrosokörpers erhalten bleibt, konnten nicht bewerkstelligt werden. Reduktionsversuche wurden nicht unternommen⁹⁾.

⁹⁾ Das weitgedehnte Gebiet der Terpennitrosite wurde nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen; es ist nicht unmöglich, dass die hier mitgetheilten Resultate auch in dieser Reihe hier und da bei Constitutionsbestimmungen Verwendung finden können; so scheint das Phellandrennitrosit auch zur Gruppe der Pseudonitrosite zu gehören; dafür spricht der Uebergang in Nitrophellandren bei der Einwirkung von Ammoniak (Pesci, Gazz. chim. **16**, 227; vergl. dazu unten über die Bildung des β -Nitroanethols) und die Reduction zu einem Diamin (Pesci, Gazz. chim. loc. cit.; Wallach, diese Annalen **324**, 269). Im Einklange damit stünde auch die Formulirung Semmler's (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1755), die dem Phellandren im Ringe ein ähnliches System von Doppelbindungen zuweist, wie es für die hier untersuchten Fälle in Betracht kommt:



Phellandren.



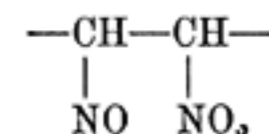
(Vergl. auch Angeli, Gazz. chim. **23**, 127.)

Bildung und Eigenschaften der Pseudonitrosite.

Die Pseudonitrosite entstehen sowohl durch Einleiten von nitrosen Gasen in die ätherische Lösung des Aethylenkörpers, wie auch durch Zugabe von Natriumnitritlösung zu einer Eisessiglösung (Methode von Tönnies). Sie sind farblose, schön krystallisirte Körper, fast in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich, ausser in Chloroform, das die meisten in der Kälte ohne Veränderung löst. In der Wärme werden sie von Eisessig, Benzol, Toluol u. s. w. unter Abspaltung nitroser Dämpfe gelöst, aus Essigester lassen sie sich zu einem geringen Theile der gelösten Substanz unverändert krystallisiren. Beim Aufbewahren färben sie sich nach kurzer Zeit gelb, dabei treten ebenfalls nitrose Gase sowie Blausäure auf. Bei 30—40° fallen sie nach einigen Tagen schon der Zersetzung anheim.

a. Reactionen, bei denen der Stickstoff der Bisnitrosogruppe erhalten bleibt.

Die Spaltung der *secundären* Bisnitrosokörper in zwei Mol. des einfachen Nitrosokörpers ist nur an wenigen Beispielen bekannt. Sie hat Piloty dazu geführt, die Bisnitrosoverbindungen als principiell gleichartig den echten Nitrosokörpern anzugliedern. Den Beweisen, die Piloty¹⁰⁾ selbst, sodann J. Schmidt¹¹⁾ für diese Auffassung erbracht haben, reiht sich für den Fall der Pseudonitrosite die Beobachtung an, dass sie sich in Essigester, zum Theil auch in Eisessig mit intensiv grüner Farbe lösen, wobei ohne Zweifel secundäre Nitrosokörper der Form



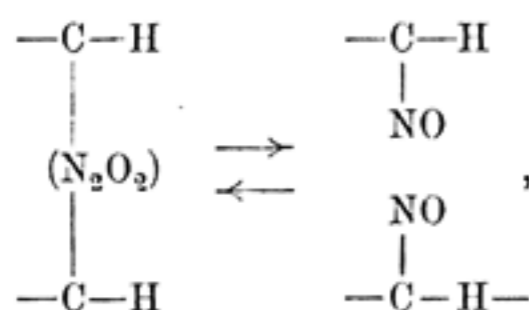
gebildet werden; bei ihrer Zersetzlichkeit konnten sie nicht isolirt werden¹²⁾. Diese Unbeständigkeit erklärt auch die That-

¹⁰⁾ Piloty und Steinbock, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3103.

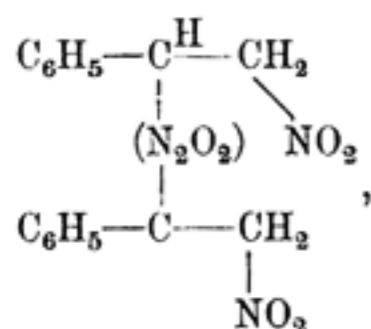
¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2323.

¹²⁾ Eine bedeutende Zersetzlichkeit hat auch Piloty an verschiedenen Nitrosokörpern constatirt; vergl. auch J. Schmidt, Ber. d. deutsch.

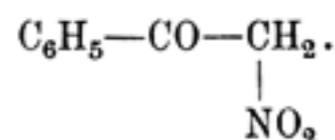
sache, dass sich bei den untersuchten Pseudonitrositen keine Andeutung der von Piloty und Steinbock am Bromnitrosoäthan, von J. Schmidt am Amylennitrosit beobachteten Desmotropieerscheinung,



feststellen liess, man müsste denn als Spur einer solchen den Umstand betrachten, dass die Essigesterlösung in der Kälte, wenn das bimolekulare Pseudonitrosit auskristallisiert, ihre grüne Farbe verliert. Wahrscheinlicher erscheint mir, dass die sehr unbeständigen Nitrosokörper intramolekularer Oxydation anheimfallen; so entstand ja aus dem Styrolpseudonitrosit¹³⁾,



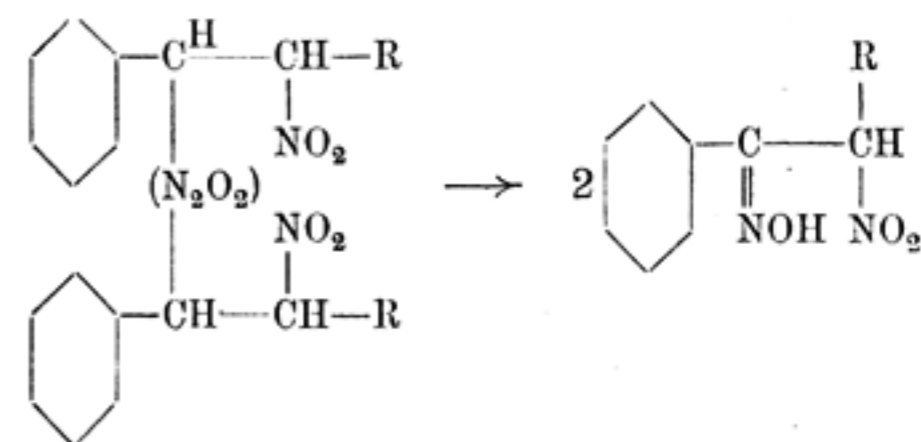
beim Kochen mit Essigester auch unter vorhergehender Grünfärbung in erheblicher Menge (zu etwa 50 pC.) α -Nitroacetophenon,



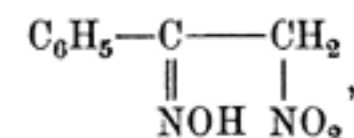
Dagegen werden die Pseudonitrosite, wie andere secundäre Bisnitrosokörper, beim Kochen mit Alkohol glatt in die Oxime von Nitroketonen übergeführt:

chem. Ges. **35**, 2329; Bamberger und Seligmann, ebenda **36**, 699.

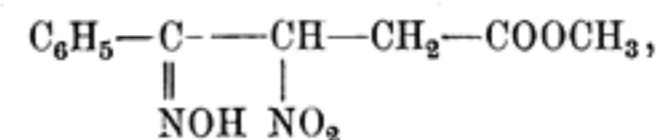
¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2563.



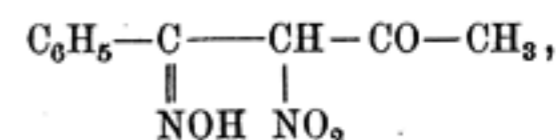
So wurde aus dem Styrolpseudonitrosit das α -Nitroacetophenonoxim,



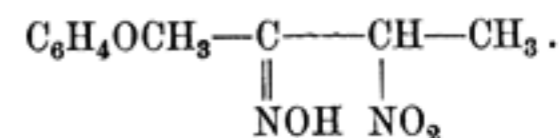
aus dem Phenylisocrotonesterpseudonitrosit das Oxim des Benzoylnitropropionesters,



erhalten. Das nur schwierig zugängliche Pseudonitrosit des Benzalacetons scheint mit grösster Leichtigkeit in zwei Mol. des Oxims vom Benzoylnitroacetone,

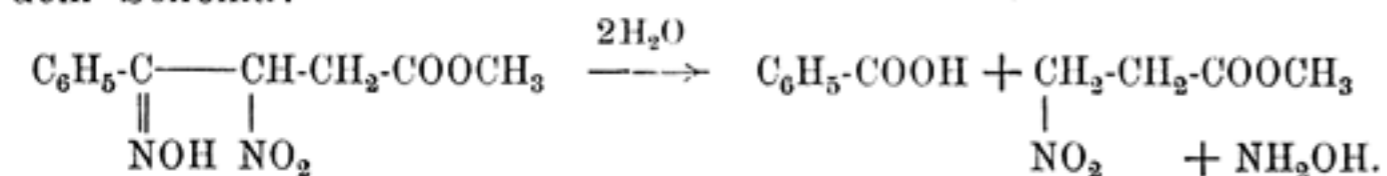


zu zerfallen; aus dem Abkömmlinge des Anethols entsteht das Anisylnitroäthylketoxim,

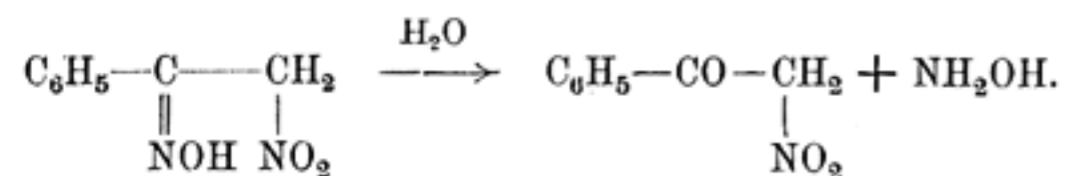


Diese monomolekularen, damit isomeren Spaltungsproducte der Pseudonitrosite — der Kürze halber nenne ich sie Nitroxime — tragen nach meinen bisherigen Erfahrungen die Isonitrosogruppe stets in α -, die Nitrogruppe in β -Stellung zum Benzolkern. Ausser durch Kochen mit Alkohol entstehen sie, allerdings weniger glatt, mit Wasser, mit Essigsäureanhydrid und mit Säuren. Es sind relativ beständige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Verbindungen, die im Gegensatz zu den Muttersubstanzen, in den meisten Lösungsmitteln, auch in heissem Wasser, leicht löslich sind; in Alkalien lösen sie sich farblos. Beim

Kochen mit verdünnten Säuren spalten sie leicht Hydroxylamin ab, um in die betreffenden Nitroketone überzugehen; diese Nitroketone liessen sich nicht in jedem Falle isoliren, zum Theil konnten sie nur in ihren Spaltungstücken erhalten werden. So wurde bei der Zerlegung des Phenylisocrotonesternitroxims lediglich Benzoësäure und Hydroxylamin gefasst; die Anwesenheit des mitentstandenen Nitropropionsäureesters verrieth sich durch die Kuppelreaction der alkalisch gemachten Lösung mit Diazobenzolsulfonsäure. Die Spaltung verläuft also wohl nach dem Schema:



Der einfachste Fall dieser Oximspaltung ist beim Styrolnitroxim realisirt:



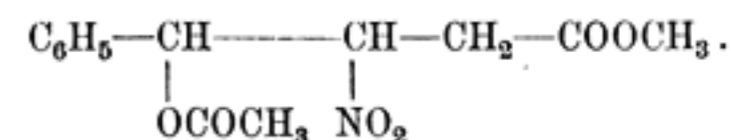
Eine Ausnahme macht das Benzalacetonnitroxim, worüber unten berichtet wird¹⁴⁾.

Ueber die Spaltung der Pseudonitrosite mit Säurechloriden vergl. im experimentellen Theile.

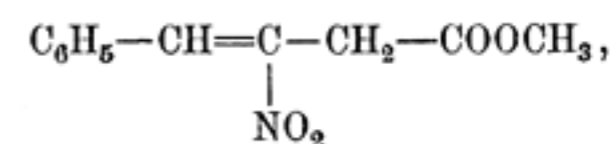
b. Reactionen, bei denen die Bisnitrosogruppe abgespalten wird.

Es wurde oben erwähnt, dass Essigsäureanhydrid den Pseudonitrositkörper ebenfalls in zwei Mol. des isomeren Oxims zu zerlegen vermag. In diesem Sinne verläuft die Reaction

im Falle des Phenylisocrotonesters, wenn man mit jenem Reagens auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt: Essigsäureanhydrid wirkt hier einfach als spaltendes Lösungsmittel. Anders bei Zugabe einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure: Nach kurzem Erwärmen beginnt unter Gasentwicklung (Stickoxydul) eine heftige Reaction, unter deren Producten sich eine Verbindung isoliren lässt, in der die Bisnitrosogruppe durch Acetoxyl ersetzt ist; man erhält so das Acetat des γ -Phenyl- γ -oxy- β -nitrobuttersäureesters,



Eine ähnliche, nach beiden Seiten gerichtete Art der Zersetzung der Pseudonitrosite kommt auch der concentrirten Schwefelsäure zu. Uebergiesst man Styrol- oder Phenylisocrotonesterpseudonitrosit mit diesem Reagens, so tritt unter Stickoxydulentwicklung und Gelbfärbung nach kurzer Zeit klare Lösung ein. Bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser konnte beim Styrolpseudonitrosit Phenylnitroäthylen isolirt werden, beim Phenylisocrotonesternitrosit wurde ein gelbes, stechend riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel erhalten, das wegen Materialmangel nicht eingehend untersucht werden konnte, das aber seiner Entstehung und seinen Eigenschaften nach kaum etwas anderes als der Phenylnitroisocrotonester,

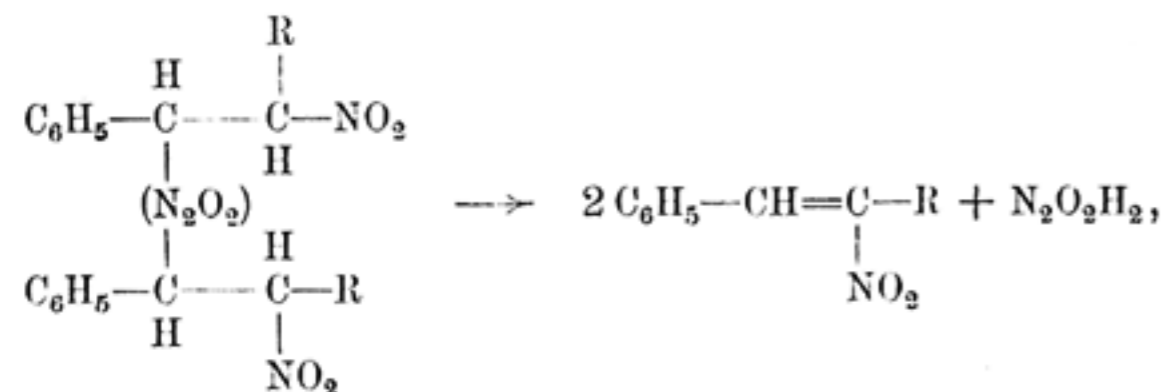


sein dürfte.

Daneben fand sich in den Lösungen, durch die charakteristische Jodreaction nachgewiesen, untersalpetrige Säure, ausserdem Hydroxylamin.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass durch concentrirte Schwefelsäure 1) aus den Pseudonitrositen untersalpetrige Säure abgespalten wird, die sich grösstentheils in Stickoxydul und Wasser spaltet; dabei entsteht eine ungesättigte Nitroverbindung:

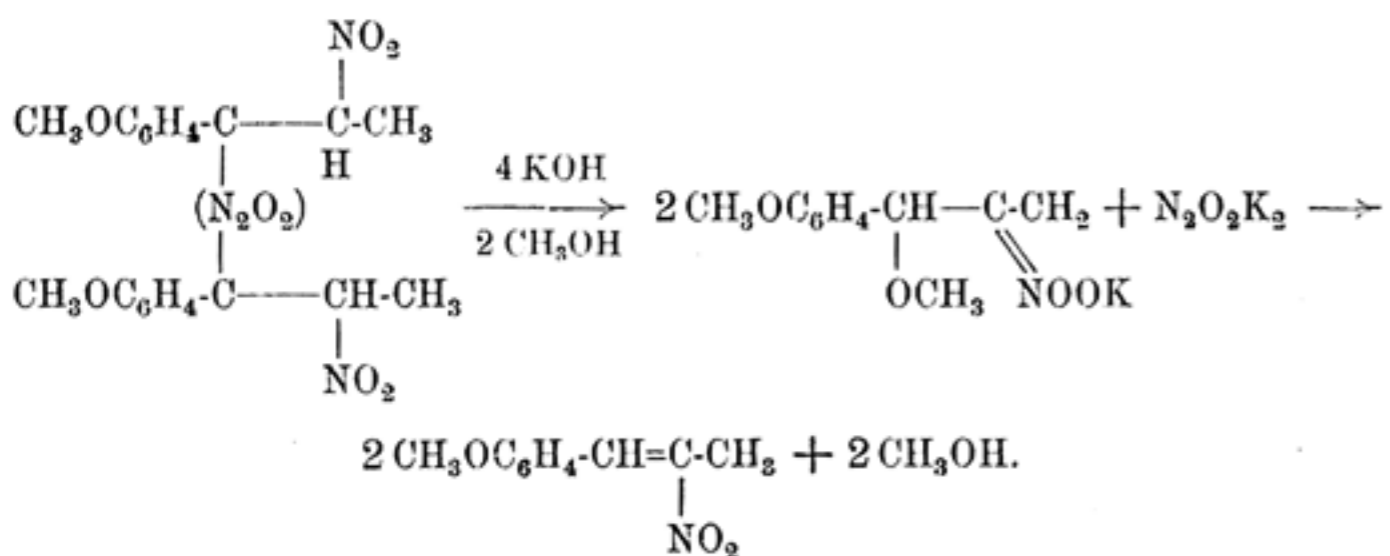
¹⁴⁾ Die besprochene Reaction eignet sich vortreflich zur Erkennung von Pseudonitrositen. Man kocht eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz bis zur Lösung mit absolutem Alkohol; dann wird mit Wasser verdünnt, mit Aether aufgenommen, der Aether weggedampft und der Rückstand mit wenig 25procentiger Schwefelsäure einige Minuten gekocht. Reduction von Fehling'scher Lösung zeigt Hydroxylamin an, Farbreaction mit Diazobenzolsulfonsäure einen primären Nitrokörper, der in geringer Menge immer entsteht.



2) nebenher wohl auch die Bisnitrosogruppe in der Mitte auseinander genommen und das so entstehende Nitroxim zum Theil zerlegt wird; darauf deutet das Vorhandensein von Hydroxylamin.

Einwirkung von Alkalien.

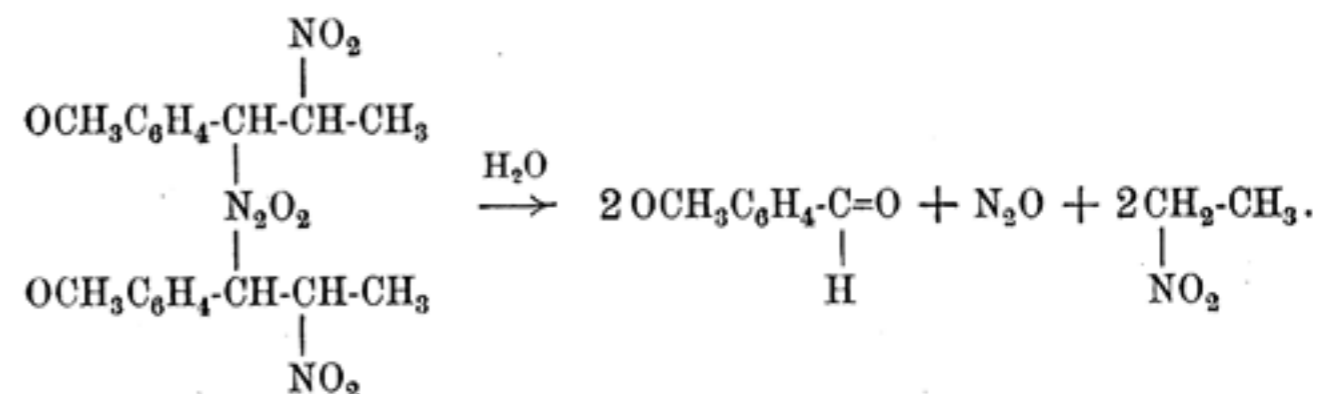
Auch durch Alkalien wird der Bisnitrosocomplex in Form von untersalpetriger Säure, bezw. je nach der Reactionstemperatur von Stickoxydul und Wasser eliminirt. Das Verhalten des Styrolpseudonitrosits ist in der citirten Abhandlung eingehend beschrieben, so dass es genügt, hier mitzutheilen, dass die übrigen Pseudonitrosite sich analog verhalten. Besonders glatt und schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Reaction beim Anetholpseudonitrosit: man erhält in nahezu quantitativer Umsetzung ausser Hyponitrit das Alkalisalz des Aethanoläthers, das beim Ansäuern in Alkohol und das noch unbekannte β -Nitroanethol zerlegt wird:



Die letztgenannte Reaction lässt sich trefflich übersehen: Wenn man die wasserklare Lösung vorsichtig ansäuert, bleibt sie anfangs farblos und klar; die freie Isonitroverbindung bleibt im verdünnten Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit trübt sie sich,

der Ton schlägt in Gelb um, und nach einigem Stehen hat sich das β -Nitroanethol in prächtigen, gelben Nadeln ausgeschieden. Dieses Nitroanethol zeigt in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylnitroäthylen. Ich glaube, dass sich auf diesem Wege die meisten ähnlich gebauten Benzolderivate mit ungesättigter Seitenkette an der Doppelbindung nitriren lassen werden.

In der Hitze reagirt Anetholpseudonitrosit mit Alkalien ebenfalls unter Stickoxydulentwicklung; daneben wird Anisaldehyd und wahrscheinlich Nitroäthan gebildet. (Vergl. im experimentellen Theile.)

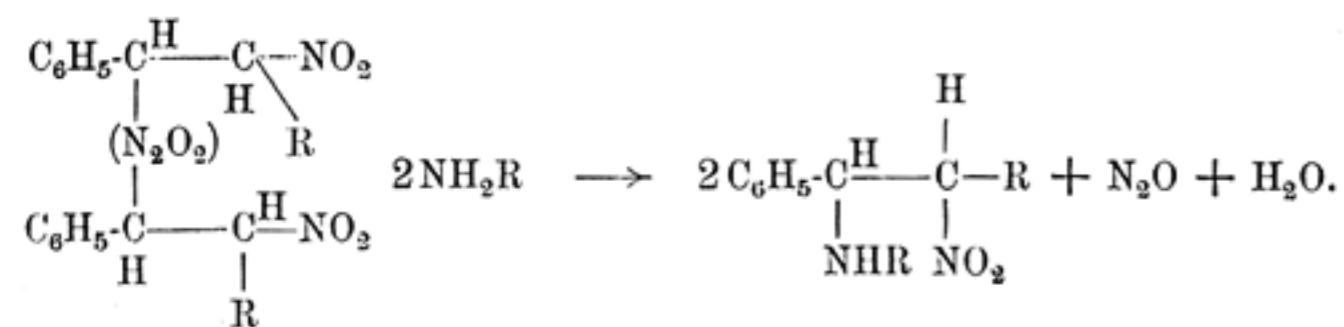


Das β -Nitroanethol wird auch neben Stickoxydul aus dem Anetholpseudonitrosit beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak in grosser Reinheit erhalten¹⁵⁾, dabei bildet sich kein salzartiges Additionsproduct wie mit fixen Alkalien; mit dieser Spaltung geht die Zerlegung in das Nitroxim Hand in Hand; etwa ein Drittel der Substanz befindet sich als Ammoniumsalz des Anetholnitroxims in Lösung.

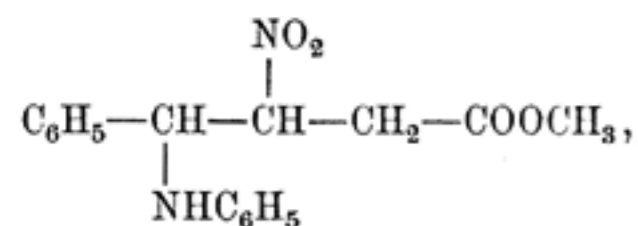
Die Pseudonitrosite und organische Basen.

Die Einwirkung von organischen Basen auf die Pseudonitrosite führt zu wohlcharakterisirten Derivaten, in denen die Bisnitrosogruppe als Stickoxydul abgespalten und durch einen basischen Rest ersetzt ist:

¹⁵⁾ Das analoge Derivat des Isosafrols hat Angeli aus dem Pseudonitrosit mit überschüssigem Piperidin dargestellt; jedoch wird weder das Auftreten von Stickoxydul vermerkt, noch eine Erklärung der Reaction versucht. (Gazz. chim. **26**, I, 11.)



Diese Reaction, die schon Tönnies entdeckt hat, ist von Angeli eingehend studirt worden, so dass ich mich mit der Darstellung und Untersuchung des Phenylisocrotonesterderivats, des γ -Phenyl- γ -anilido- β -nitrobuttersäureesters,



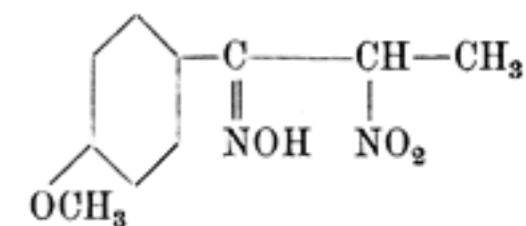
begnügte. Die Verbindung ist eine äusserst schwache Base, die mit Chlorwasserstoff in Aether ein Chlorhydrat liefert; durch Wasser wird es sofort hydrolytisch zerlegt. In Alkalien löst sie sich und wird durch Säuren wieder unverändert daraus gefällt. Aehnlich reagiren mit organischen Basen die übrigen Pseudonitrosite.

Durch Phenylhydrazin wird das Phenylisocrotonesternitrosit unter Abspaltung der Seitenkette direct in das Phenylhydrazon des Benzaldehyds übergeführt.

Beziehungen der Pseudonitrosite zu den Glyoximperoxyden.

Die mitgetheilten Umsetzungen dürften wohl ausnahmslos die gegebene Formulirung der Pseudonitrosite als Nitrobisnitrosoverbindungen bestätigen. Nur der leichte Uebergang in die entsprechenden Glyoximperoxyde, von dem schon oben die Rede war, scheint sich schwierig damit in Einklang bringen zu lassen. Indessen glaube ich auch damit einen Zusammenhang gefunden zu haben in einer Reaction, die schon von Tönnies entdeckt, aber nicht gedeutet worden ist.

Das Nitroxim des Anethols, dem nach den mitgetheilten Befunden unzweifelhaft die Constitution

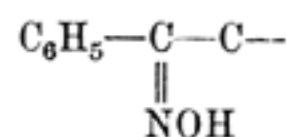


zukommt, wird nämlich aus seiner Lösung in Alkalien durch Säuren nicht unverändert gefällt, statt seiner entsteht sofort das in Alkalien nicht mehr lösliche Anhydrid, das mit dem in Frage kommenden Peroxyd identisch ist. Ich habe mich davon überzeugt, dass die Reaction in der That so verläuft; sie lässt sich bei vorsichtigem Arbeiten in ihren einzelnen Phasen verfolgen: Beim Ansäuern bleibt die Lösung anfangs klar, bald trübt sie sich und nach ganz kurzer Zeit ist alles Nitroxim in Peroxyd übergeführt. Ebenso verläuft die Reaction mit Ammoniak.

Aus dieser Umsetzung ergibt sich die wichtige Folgerung, dass die Frage nach der Bildung der Glyoximperoxyde von der Erörterung der Constitutionsverhältnisse der primären (Pseudo-) Nitrosite losgelöst werden kann. Es geht unzweifelhaft daraus hervor, dass die Nitroxime durch irgend eine intramolekulare Veränderung in einen Zustand übergeführt werden können, der sie ausserordentlich zur Wasserabspaltung befähigt. Nun gehen alle anderen Bildungsweisen der Peroxyde direct aus den Pseudonitrositen unter äusseren Bedingungen vor sich, unter denen zugleich Nitroxime entstehen können und zum Theil nebenbei auch wirklich entstehen.

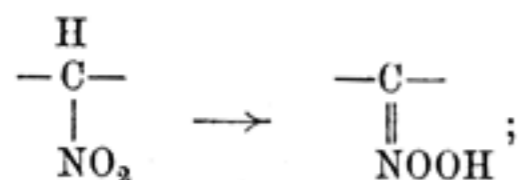
Die Peroxyde bilden sich neben den Pseudonitrositen, und wahrscheinlich aus ihnen hervorgehend, bei der primären Reaction von Natriumnitrit auf die Eisessiglösung des Ausgangskörpers; ausserdem beim Kochen des Pseudonitrosits mit Wasser oder Alkohol. Warum sollte man nun, nachdem also die Bildung eines Peroxydes aus einem Nitroxim experimentell bewiesen ist, nicht annehmen dürfen, dass bei der Zerlegung des Pseudonitrosits das Nitroxim im Augenblick seiner Entstehung unter der umlagernden Wirkung des Lösungsmittels in jene, der Wasserabspaltung günstige Configuration gebracht werde?

Fragen wir uns nach dem inneren Wesen dieser Beziehungen, so dürften sie wohl zweifellos in den sterischen Verhältnissen der Oximgruppe zu suchen sein. Es ist ohne Weiteres klar, dass eine Wasserabspaltung unter Peroxydbildung nur aus der Synform der Oximgruppe



erfolgen kann. Diese Stellung wird nun auf Grund der eingehenden Untersuchungen von Hantzsch in dem Maasse begünstigt werden, als der negative Charakter des Benzolkerns sich abschwächt und damit der richtende Einfluss der nitrierten Kette stärker wird. Damit stimmen die Thatsachen vollkommen überein: Pseudonitrosite mit intactem Benzolkern, wie die Derivate des Phenylisocrotonesters, des Benzalacetons, des Styrols, liessen sich nach den gewöhnlichen Methoden nicht in Peroxyde überführen; dagegen tritt bei den ungesättigten Aethern, wie beim Anethol, Isosafrol, Isoeugenol u. a.¹⁶⁾, bei denen nach den Untersuchungen von A. v. Baeyer und V. Villiger¹⁷⁾ anzunehmen ist, dass die paraständige Alkoxygruppe die Basicität stark erhöht, die Peroxydbildung mit grösster Leichtigkeit ein.

Die Art der Wasserabspaltung zu erklären bietet nunmehr keine weiteren Schwierigkeiten. Wir wissen aus den Arbeiten von Hantzsch¹⁸⁾ und seinen Schülern, dass die primäre und secundäre Nitrogruppe in Verbindungen von der Natur der Nitroketone leicht schon unter der Wirkung von Lösungsmitteln in die Form der isomeren Nitronsäuren übergehen kann,

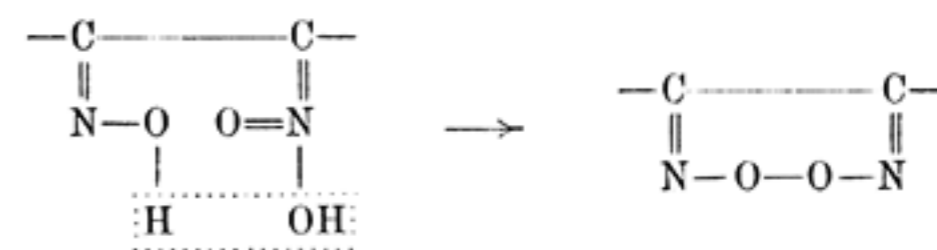


¹⁶⁾ Vergl. die citirten Arbeiten von Angeli.

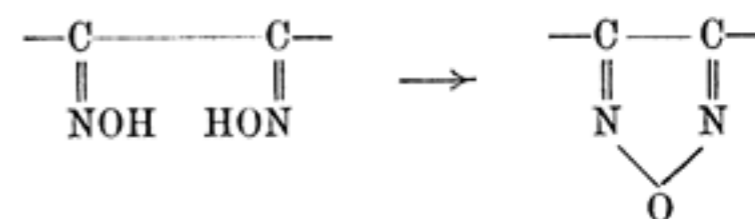
¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1189, 3019.

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 575, 607, 628, 3137; Lucas, ebenda **32**, 3180.

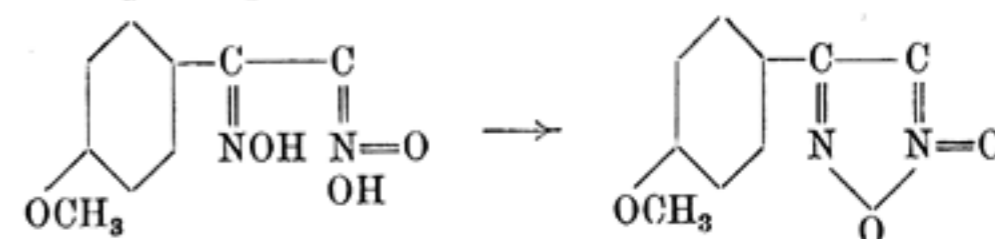
dieser Zustand wird bekanntlich bei der Salzbildung vollkommen erreicht. Damit stellt sich die Peroxydbildung als eine innere Anhydrisirung nach folgendem Schema dar:



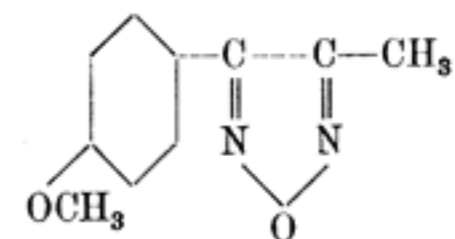
Der Vorgang ist ein ähnlicher, wie der der Furazanbildung aus Synglyoximen¹⁹⁾



¹⁹⁾ Die Entstehung des Anetholglyoximperoxyds aus dem Nitroxim legt den Gedanken nahe, dass dem Peroxyd die Constitution eines am Stickstoff oxydirten Furazans zukommt, dass also eine Art von Lactonisierung stattgefunden hat:

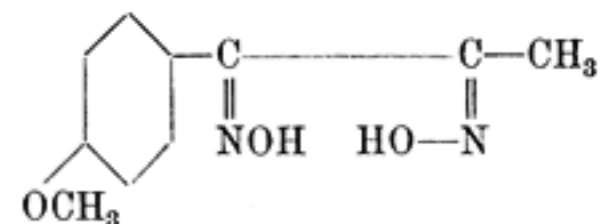


Mit dieser Möglichkeit steht die Thatsache im Einklange, dass es sich durch Zinn und Salzsäure in das Furazan,



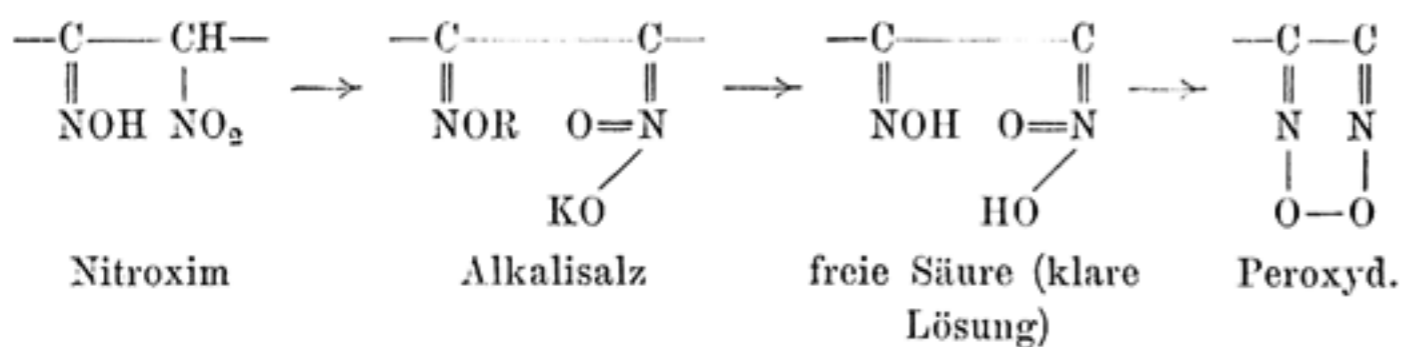
überführen lässt. (Boeris, Gazz. chim. **23**, II, 167.)

Schwieriger lässt sich die Ueberführung in das entsprechende Dioxim,

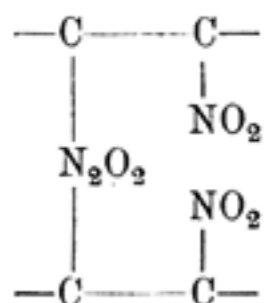


durch Zinkstaub und Eisessig erklären. Ueber diese Frage sollen weitere Untersuchungen Klarheit schaffen.

Die gegebene Auffassung erläutert vollständig die oben besprochene Bildung eines Peroxyds aus dem Anetholnitroxim über das Alkalisalz:



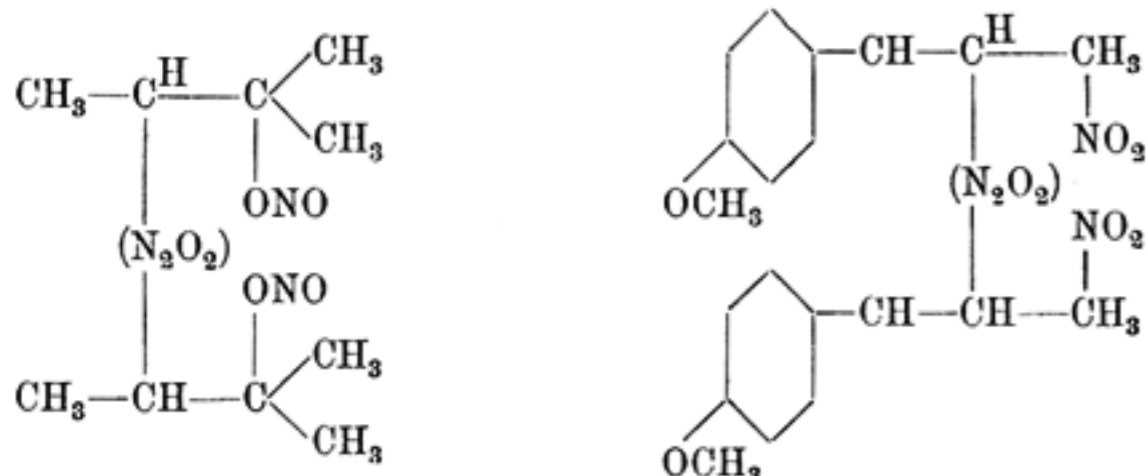
Durch die in diesem Kapitel gebotene Erklärung der Peroxydbildung aus den Pseudonitrositen glaube ich die von mir aufgestellte Constitutionsformel für die Pseudonitrosite



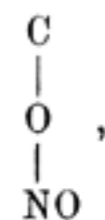
auch nach dieser Seite hin sichergestellt zu haben.

Nitrosite und Pseudonitrosite.

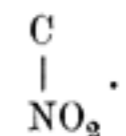
Es erscheint an dieser Stelle der Abhandlung angezeigt, die principiellen Unterschiede der beiden Typen scharf zu fixiren. Aus der Gegenüberstellung des Amylennitrosits und des Anetholpseudonitrosits



ersieht man, dass die Constitutionsverschiedenheit einzig und allein in der verschiedenen Bindungsweise der NO_2 -Gruppe liegt; im ersten Falle handelt es sich um ein Nitrit,



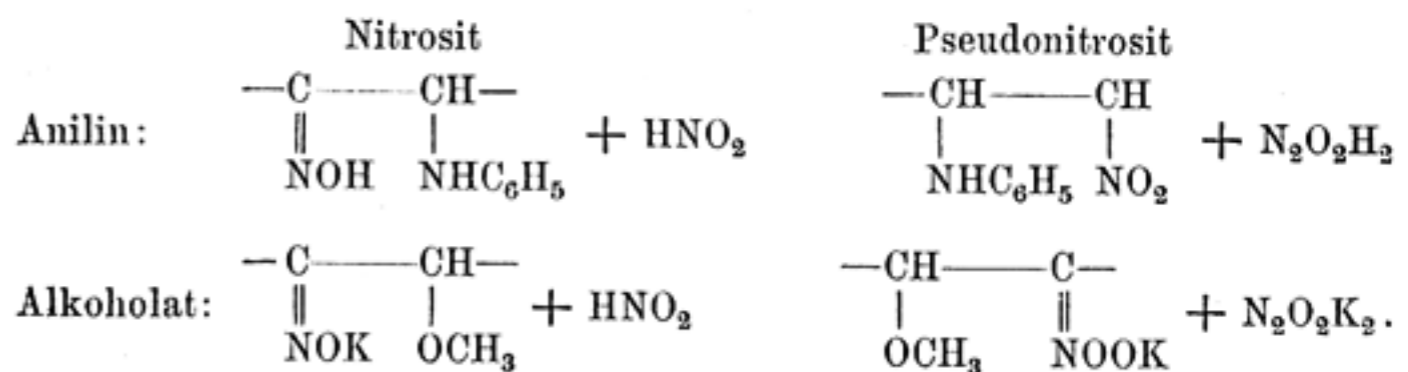
im zweiten um eine echte Nitrogruppe,



Ein quantitativer Unterschied lässt sich nach den bisherigen Erfahrungen in dem relativen Grade der Haftenergie der Bisnitrosogruppe feststellen, die bei den Nitrositen erheblich geringer zu sein scheint.

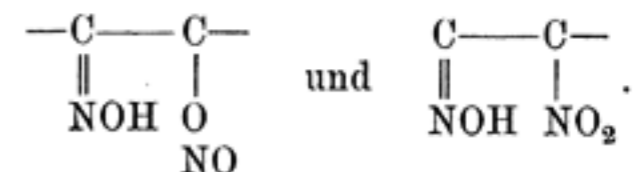
Daraus geht eine ganz verschiedenartige Reactionsweise der beiden Klassen hervor. Bei den Nitrositen bildet die leicht veränderliche Nitritgruppe den typischen Angriffspunkt: man erhält Derivate von Oximen; bei den Pseudonitrositen dagegen der Bisnitrosoest: man erhält Derivate von Nitrokörpern.

Die Reactionen mit Alkoholat und mit organischen Basen mögen dies erläutern.



Bei den Nitrositen wird also ein Theil des Stickstoffs stets²⁰⁾ als salpetrige Säure abgespalten, bei den Pseudonitrositen nie in dieser Form, sondern stets als untersalpetrige Säure bzw. Stickoxydul; die Nitrogruppe bleibt in jedem Falle am Kohlenstoff erhalten.

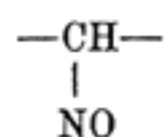
²⁰⁾ Die Zerlegung unter Erhaltung des Stickstoffs führt in beiden Fällen zu analogen Producten:



Diese Reactionen erlauben eine scharfe Unterscheidung der beiden Reihen.

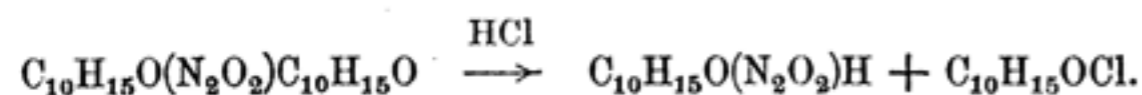
Ueber die Bisnitrogruppe.

Vor Jahresfrist hat Piloty²¹⁾ auf Grundlage umfangreicher Arbeiten über Nitrosoverbindungen die Möglichkeit erörtert, dass die sogenannten echten Nitroso- und die Bisnitrosoverbindungen nicht generell verschiedenen Klassen angehören, sondern eine zusammenhängende Reihe bilden, in der die verschieden grosse Haftenergie der Nitrosogruppen die einzelnen Glieder unterscheidet. Ich glaube, dass sich dieser Reihe auch die Pseudonitrosite einordnen lassen, und zwar dürften sie bei der Festigkeit der Nitrosoverbindung am Ende der von Piloty aufgestellten Scala ihren Platz finden. Der Umstand, dass sich die monomolekularen Nitrosokörper

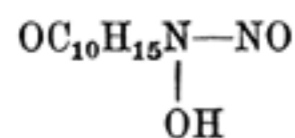


nicht isoliren lassen, spricht nicht gegen diese Einordnung; die Bedingungen der Spaltung sind eben derart, dass der secundäre Nitrosokörper im Augenblicke seiner Entstehung anderen Veränderungen unterliegt.

Die bedeutende Haftenergie des Bisnitrosocomplexes nähert die Pseudonitrosite den Bisnitrosokörpern, die A. v. Baeyer²²⁾ beim Studium der Terpenketone entdeckt hat, Verbindungen, in denen die Bisnitrosogruppe so innig zusammenhängt, dass sie bei der Spaltung mit Säuren als unversehrter Complex an einem organischen Reste erhalten bleibt, z. B. beim Caron,



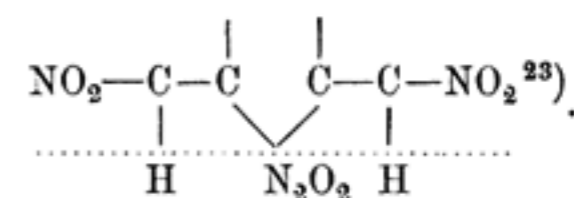
v. Baeyer hat gezeigt, dass die so entstehenden „Bisnitrosylsäuren“ zur Gruppe der Nitrosohydroxylamine gehören:



²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3090.

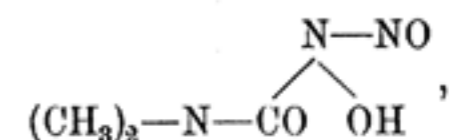
²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 641, 1587; **29**, 33, 1082.

Dass bei den beschriebenen Pseudonitrositen solche Bisnitrosylsäuren nicht auftreten, scheint mir in den spezifischen Strukturverhältnissen zu liegen, welche eben die Abspaltung von untersalpetriger Säure begünstigen:



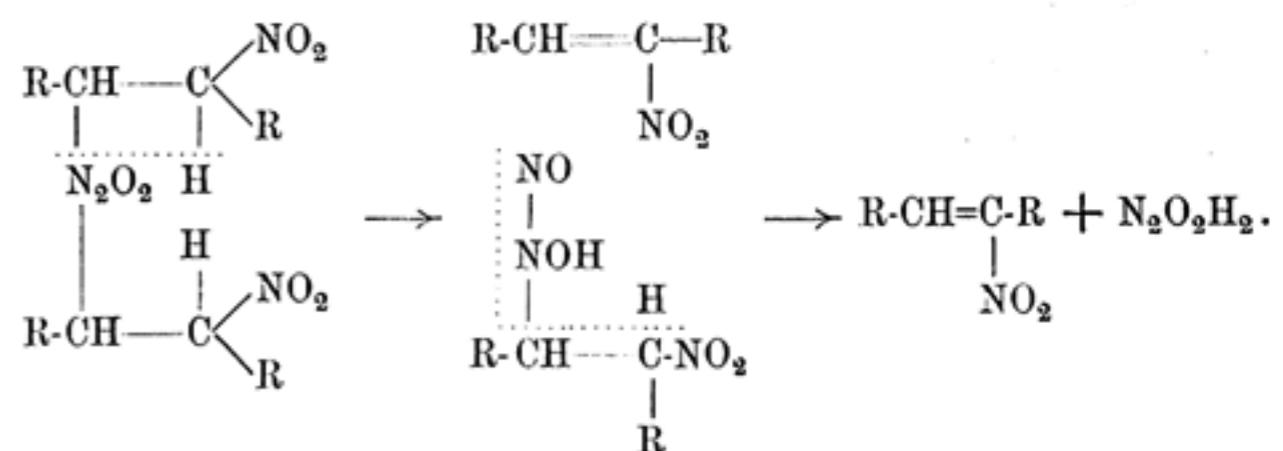
Mit den Pseudonitrositen, die einerseits die Spaltungen der bekannten Bisnitrosokörper erleiden, andererseits den festgefügteten Bisnitrosocomplex in anorganischer Form abzustossen vermögen, ist der Piloty'schen Reihe ein neuer Typus eingefügt. Sie passen sich vollkommen den Gesetzen dieser Reihe an, bestätigen aber, wie dies zuerst v. Baeyer an den von ihm entdeckten Bisnitrosokörpern nachgewiesen hat, dass die beiden Nitrosogruppen unter Umständen so fest zusammenhalten, dass sie sich als fester Complex von der Bindung mit dem organischen Radical loslösen.

²³⁾ Es mag hier immerhin darauf hingewiesen werden, dass sich bei den angeführten Spaltungen, bei denen untersalpetrige Säure auftritt, die intermediäre Entstehung einer Bisnitrosylsäure annehmen lässt, die analog dem von Hantzsch (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2356) entdeckten Dimethylnitrosooxyharnstoff,

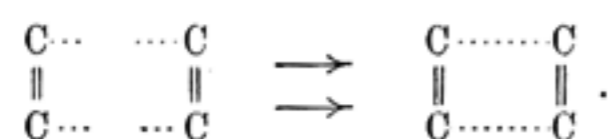


der ja auch ein Nitrosohydroxylamin darstellt, spontan zerfallen würde.

Der Vorgang würde dann nach folgendem Schema verlaufen:



Es sei hier noch kurz gestattet, eine theoretische Möglichkeit zu berühren, welche die eigenthümliche Polymerisation der Nitrosogruppe, auf die als typische Eigenschaft der ganzen Klasse, der echten Nitroso- wie der Bisnitrosoverbindungen, zuerst Piloty hingewiesen hat, verständlich machen könnte. Die Quelle zu diesem Erklärungsversuche liegt in der so überaus fruchtbaren Partialvalenzentheorie Thiele's. Thiele²⁴⁾ nimmt zur Erklärung merkwürdiger Polymerisationszustände, wie sie z. B. das Styrol oder auch das Cyklopentadien aufweisen, an, dass sich zwei Mol. der ungesättigten Verbindung kraft ihrer verfügbaren Partialaffinität zu einem neuen, labilen System zusammenlagern können, das wieder in seine ungesättigten Componenten zu zerfallen vermag,

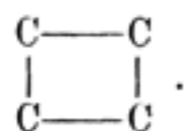


Die relative Beständigkeit solcher, durch Partialvalenz zusammengehaltener Systeme, wird eine Function der Stärke der Partialvalenz sein, und diese Stärke wird, in vorläufig nicht bestimmbarer Weise, von der chemischen Tönung des Moleküls abhängen.

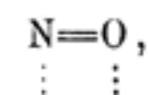
Man wird also annehmen dürfen, dass sich derartige Combinationen ungesättigter Complexe, je nach der Natur der benachbarten Radicale, zwischen zwei Grenzwerten der Stabilität bewegen werden, auf der einen Seite dem intacter Partialaffinität,



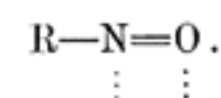
— das entspricht dem monomolekularen Zustande —, auf der anderen dem völlig abgesättigter Partialvalenz; dieser Fall wäre mit dem Uebergange in ein *principiell* neues System gleichbedeutend,



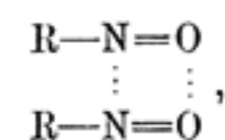
Uebertragen wir diese Vorstellungsweise auf die stark ungesättigte — d. h. viel Partialvalenz enthaltende — Stickstoff-Sauerstoffdoppelbindung



so lässt sich vielleicht auf gleicher Grundlage eine Anschauung über die eigenartigen Polymerieverhältnisse der Nitrosoverbindungen gewinnen. Die auch in festem Zustande blauen, monomolekularen Nitrosokörper repräsentiren nach dieser Auffassung den Grenzwert intacter Partialvalenz,

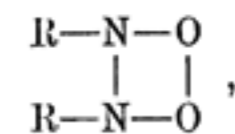


Die Reihe schreitet über die dimolekularen, aber leicht dissociirenden Typen des Nitrosooctans, Nitrosobenzols,



u. a. bis hinauf zu den festgebundenen, auch in Lösung dimolekularen Bisnitrosoverbindungen, die zwar auch noch in der Bindung der Nitrosogruppen auseinandergehen, bei denen aber auch, je nach Art des Eingriffs, unter Loslösung des Bisnitroso-complexes Uebergang in ein neues, durch normale Valenzen zusammengehaltenes Gefüge stattfindet. Dieser Fall ist bei der Entstehung der Bisnitrosylsäuren und wohl auch bei der Abspaltung der untersalpitrigen Säure verwirklicht.

Der obere Grenzwert für die Verkettung der Partialvalenzen, dem eine Verbindung von der Art eines Hydrazo-peroxyds,

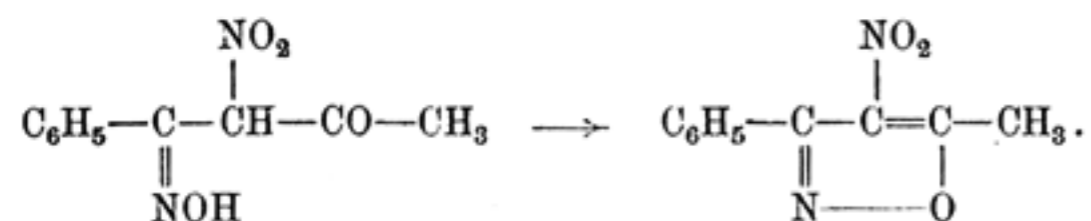


entsprechen würde, die also nicht mehr in normaler Weise an der Stickstoffbindung auseinandergehen könnte, ist bis jetzt nicht bekannt geworden.

²⁴⁾ Diese Annalen **306**, 100.

Benzalacetonnitroxim.

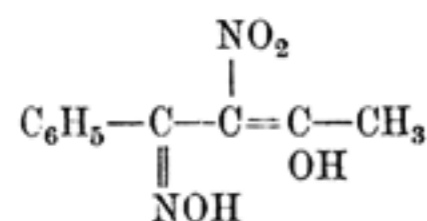
Es wurde oben die anormale Reaction dieser Verbindung mit Säuren angedeutet; sie soll hier kurz besprochen werden. Das Benzalacetonnitroxim geht beim Kochen mit Säuren nach einiger Zeit, ohne dass eine Spur von Hydroxylamin abgespalten wird, in ein inneres Anhydrid, das Phenylmethylnitroisoxazol über,



Diese Anhydrisirung erfolgt indessen erst allmählich, nicht mit der Geschwindigkeit, die diese Reaction bei anderen β -Diketonmonoximen auszeichnet; eine Erklärung dafür ist in der schon mehrfach citirten Abhandlung²⁵⁾ versucht, auf die hier verwiesen werde.

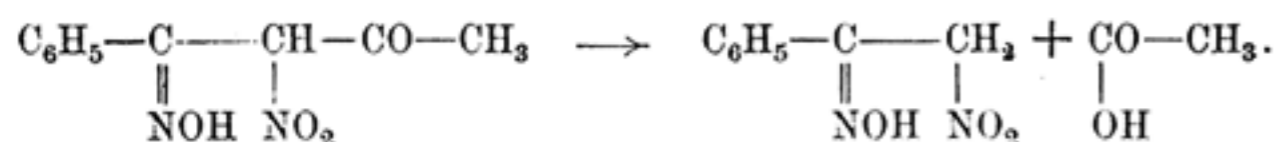
Das neue Nitroisoxazol löst sich in Alkalien unter Oeffnung des Ringes und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt; ähnliche Verhältnisse sind an bezeichneter Stelle (Seite 197) auch schon behandelt und brauchen hier nur erwähnt zu werden.

Das Nitroxim selbst wird übrigens aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden, ein Beweis, dass bei der Salzbildung kein Uebergang in die Enolform



stattfindet.

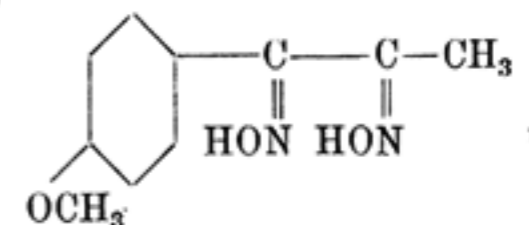
Durch alkoholisches Kali wird das Nitroxim glatt in Essigsäure und Nitroacetophenonoxim zerlegt,



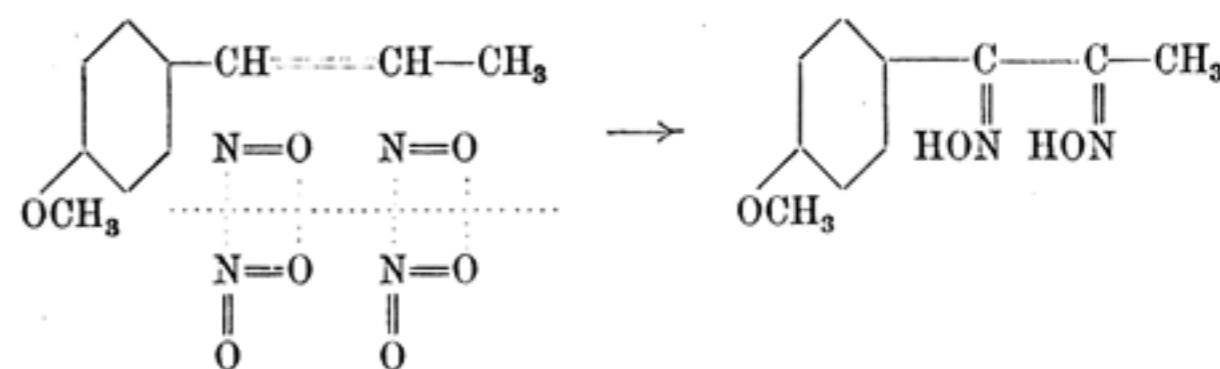
²⁵⁾ Diese Annalen **328**, 171.

Bildung eines 1,2-Dioxims durch Addition von N₂O₃.

Unter den Producten der Einwirkung von Natriumnitriteisessig auf Anethol wurde eine Verbindung isolirt, die sich als identisch erwies mit dem amphi-1,2-Glyoxim des Anisylmethyl-o-diketons,



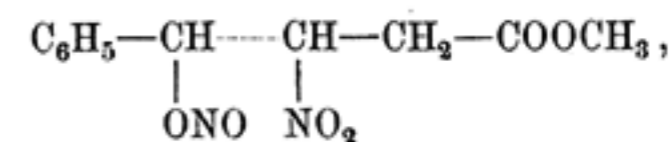
und die nur aus einer Addition von N₂O₃ nach folgendem Schema hervorgegangen sein kann:



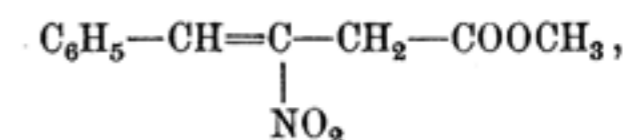
Hierüber ist schon in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3020 berichtet.

Nebenproducte des Phenylisocrotonesterpseudonitrosits.

Unter den Reactionsproducten von Phenylisocrotonester mit nitrosen Gasen erhält man neben dem Pseudonitrosit ein zähes, gelbes Oel von grosser Zersetzlichkeit und einem Stickstoffgehalt von 9,05 pC. Dieser Analysenbefund und die Eigenschaften des Oeles deuten darauf hin, dass ein Gemenge des Dinitrürs,



und des Phenylnitroisocrotonesters,



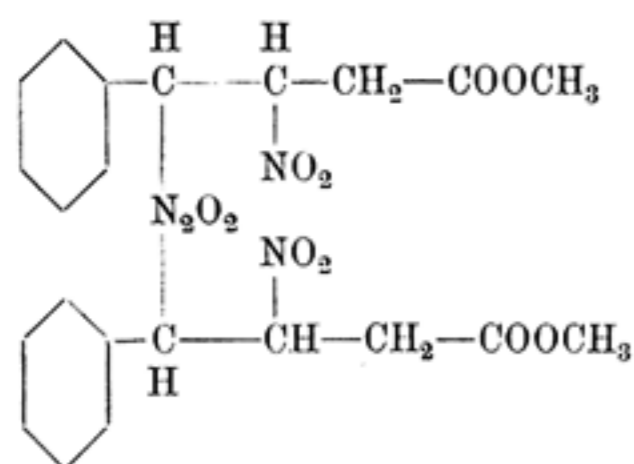
vorliegt. Bei mehrwöchentlichem Stehen dieses Oeles erleidet die Seitenkette eine eigenthümliche Art der Autoxydation; es haben sich nach dieser Zeit schöne, farblose Tafeln abgeschieden, die sich bei ihrer Unlöslichkeit in Aether leicht iso-

liren lassen und aus Wasser in grossen Krystallen anschliessen. Es ist dabei ein vierfach saures Ammoniumoxalat von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_4O_8NH_3 + 2H_2O$ entstanden, das noch nicht bekannt zu sein scheint. Das Nähere ersehe man aus dem experimentellen Theile.

Experimenteller Theil.

I. Die Derivate des Phenylisocrotonesters.

Phenylisocrotonensäuremethylesterpseudonitrosit,



In die Lösung von 10 g Ester in 35 ccm Aether leitet man einen kräftigen Strom nitroser Gase (aus Arsenik und Salpetersäure 1,38) unter guter Kühlung im Kältegemisch etwa zehn Minuten lang ein. Bald scheidet sich aus der blaugrünen Lösung ein schweres, schneeweisses Krystallpulver ab, dessen Menge sich beim Stehen noch bedeutend vermehrt. Nach zwei Stunden saugt man ab und erhält nach vier- bis fünfmaligem Auswaschen mit Aether den Körper rein. Schmelzpunkt bei 118° unter stürmischer Zersetzung. Ausbeute 60—70 pC. vom angewandten Ester.

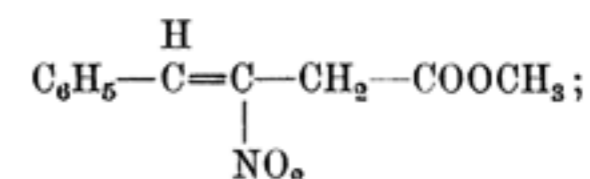
0,1471 g gaben 0,2814 CO_2 und 0,0649 H_2O .

0,1051 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 12° und 722 mm Druck.

	Berechnet für ($C_{11}H_{12}N_2O_5$) ₂ .	Gefunden
C	52,38	52,17
H	4,76	4,90
N	11,11	11,15

In keinem Lösungsmittel, ausser in kaltem Chloroform, ohne Veränderung löslich. Essigäther löst bei kurzem Kochen

einen geringen Theil; die Lösung darin ist zu Anfang tief grün, wird aber nach kurzer Zeit gelb. Phenol und Schwefelsäure geben beim Erwärmen Dunkelblaufärbung, die beim Verdünnen mit Wasser in bordeauxroth übergeht; mit Alkalien wird die Farbe gelb. In heissem alkoholischem Kali unter stürmischer Stickoxydulentwicklung²⁶⁾ mit gelber Farbe löslich, in kaltem unter Bildung von untersalpetriger Säure²⁷⁾; concentrirte Schwefelsäure löst ebenfalls unter Stickoxydulentwicklung; dabei entsteht nach dem Verdünnen ein gelbes Oel, unlöslich in Alkali, beim Kochen damit tritt Benzaldehyd auf, flüchtig mit Wasserdämpfen, wahrscheinlich

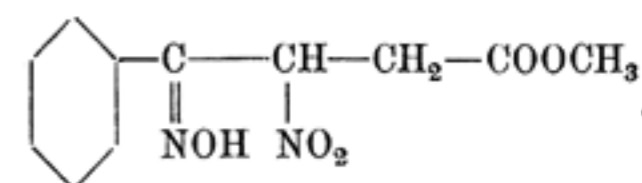


zu einer eingehenden Untersuchung reichte das Material nicht aus.

Bei längerem Stehen des Pseudonitrosits mit wässrigem Alkali machte sich der Geruch nach Benzonitril bemerkbar.

Oxim des Benzoylnitropropionsäuremethylesters

(Phenylisocrotonensäuremethylesternitroxim),



5 g des feingepulverten Pseudonitrosits werden nach und nach in 50 ccm siedenden absoluten Alkohol eingetragen und

²⁶⁾ Das Stickoxydul wurde stets nach Verdrängung der Luft im Eudiometer über Natronlauge aufgefangen und wie üblich nachgewiesen.

²⁷⁾ Ueber ihren Nachweis vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2565. Um salpetrige und untersalpetrige Säure rasch neben einander zu erkennen, verfährt man wie folgt: Man macht unter Kühlung die mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzte alkalische Lösung schwach sauer und schüttelt sofort mit Aether durch; erhebliche Braunfärbung zeigt NO_2H an. Man lässt nun die wasserklare, vom Aether getrennte Flüssigkeit einige Zeit stehen; gilbt der Ton nach, so hat man auch Hyponitrose vor sich.

am Rückflusskühler bis zur völligen Lösung gekocht (circa $\frac{1}{2}$ Stunde). Zur erkalteten Lösung giebt man Wasser und schüttelt, bis das zuerst ausfallende Oel fest wird. Nach zwölfstündigem Stehen saugt man ab, trocknet auf Thon und krystallisirt aus heissem Benzol um. Farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 128° unter Zersetzung schmelzen. Ein Theil der Substanz bleibt in wässrigem Alkohol gelöst und kann durch Ausziehen mit Aether daraus gewonnen werden; damit wird die Ausbeute nahezu quantitativ.

0,1795 g gaben 0,3432 CO_2 und 0,0788 H_2O .

0,1534 g „ 15,1 ccm Stickgas bei 14° und 717 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden
C	52,38	52,15
H	4,76	4,89
N	11,11	10,92

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Eisessig, mässig in heissem Wasser und Benzol, unlöslich in Petroläther. Geht farblos in wässrige Alkalien und wird durch Säuren unverändert wieder daraus gefällt; unlöslich in Soda. Beim Kochen mit Mineralsäuren wird leicht Hydroxylamin abgespalten, daneben konnte nur Benzoësäure gefasst und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt nachgewiesen werden. Kocht man mit Zinnchlorür und concentrirter wässriger Salzsäure, so geht nach kurzer Zeit alles mit gelber Farbe in Lösung, nach der üblichen Behandlung mit Schwefelwasserstoff u. s. w. wird nur eine geringe Menge eines organischen Chlorhydrats neben viel Chlorammonium erhalten; zum grössten Theile wird also die Substanz in einen stickstofffreien Körper und Ammoniak gespalten. Subtilere Reductionsversuche wurden nicht unternommen.

Umsetzung des Pseudonitrosits mit Essigsäureanhydrid.

2 g Pseudonitrosit werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und bei Wasserbadtemperatur bis zur Lösung erwärmt; diese tritt nach kurzer Zeit mit gelber Farbe ein, ohne

dass sich eine wesentliche Menge nitroser Gase entwickelt; Stickoxydul tritt dabei nicht auf. Man zerstört dann das Anhydrid mit Wasser und stellt das abgeschiedene rothe Oel zur Krystallisation an einen kühlen Ort. Nach mehreren Wochen wird das Oel fest, man befreit auf Thon von anhaftenden Schmierern und krystallisirt aus Benzol um. Schmelzp. 128° ; bei der Mischprobe mit einem Präparate, das mit Alkohol dargestellt war, trat keine Depression ein.

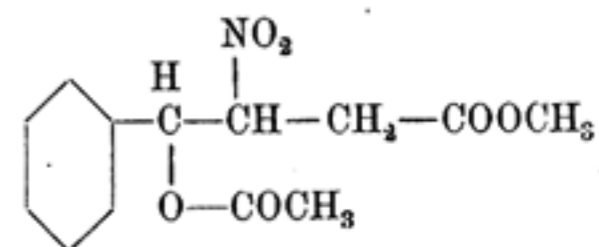
Zur völligen Sicherheit wurde eine Elementaranalyse ausgeführt.

0,1184 g gaben 0,2257 CO_2 und 0,0513 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden
C	52,38	51,99
H	4,76	4,81

Zur Darstellung eignet sich diese Methode nicht.

Acetat des γ -Phenyl- γ -oxy- β -nitrobuttersäuremethylesters,



Wie im theoretischen Theile schon erwähnt, erhält man diese Verbindung, wenn man bei der Reaction mit Essigsäureanhydrid einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zusetzt: 3 g Pseudonitrosit werden mit 10 g Essigsäureanhydrid übergossen und vorsichtig drei bis fünf Tropfen concentrirter Schwefelsäure dazu gegeben. Man erwärmt dann langsam auf dem Drahtnetz, bis die Reaction unter heftiger Stickoxydulentwicklung einsetzt und lässt sie ohne weitere Wärmezufuhr sich vollenden. Hierauf wird das Anhydrid mit der berechneten Menge Alkohol zerstört, der Essigester mit Wasser geschüttelt und in einer flachen Schale an der Luft verdunsten gelassen. Nach mehreren Tagen, manchmal auch nach längerer Zeit, wird das zurückbleibende rothe Oel krystallinisch, man trocknet auf

Thon und krystallisirt aus wenig Methylalkohol um. Grosse, prismatische, farblose Krystalle vom Schmelzpt. 89°. Die Ausbeute ist mässig, weil bei der Reinigung viel Substanz verloren geht; eine geringe Menge von Verunreinigung haftet selbst dem mehrmals umkrystallisirten Material an, weshalb die Analysendaten nicht scharf mit der Theorie übereinstimmen.

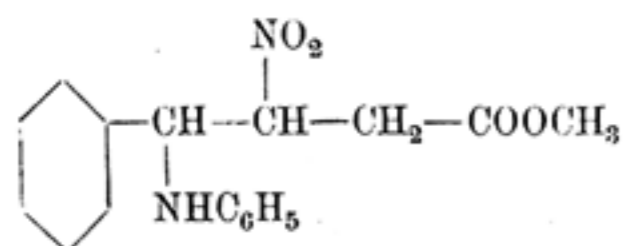
0,1444 g gaben 0,2943 CO₂ und 0,0646 H₂O.

0,1507 g „ 6,8 ccm Stickgas bei 17° und 765 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₅ NO ₆	
C	55,52	55,58
H	5,34	4,97
N	4,98	5,30

Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser äusserst löslich, aus dem Schmelzflusse erstarrt sie nur langsam. In Alkalien löst sie sich farblos, beim Erwärmen wird Benzaldehyd abgespalten. Die schwierige Art der Gewinnung verbot die eingehende Untersuchung.

γ-Phenyl-γ-anilino-β-nitrobuttersäuremethylester,



3 g Pseudonitrosit werden nach und nach in die siedende Lösung von 1,2 g Anilin (ein Mol.) in 6 ccm Alkohol eingetragen und auf dem Drahtnetz bis zur Lösung weiter erhitzt; das entstehende Stickoxydul wurde, wie oben, nachgewiesen. Aus der rothen Flüssigkeit krystallisirt die oben bezeichnete Verbindung beim Erkalten in schönen Drusen aus (1,5 g). Aus Benzol umkrystallisirt, wird die Substanz nahezu farblos und schmilzt bei 122° zu einer dunklen Flüssigkeit. Von geringen Mengen eines Farbstoffs, der ein rothes Chlorhydrat bildet, kann sie nur durch öfteres Umkrystallisiren befreit werden. Die Ausbeute lässt sich steigern, wenn man von der Mutterlauge den Alkohol im Vacuum abdestillirt und den Rück-

stand durch Digestion mit Benzol von anhaftenden Schmierungen befreit.

0,1126 g gaben 0,269 CO₂ und 0,060 H₂O.

0,0842 g „ 6,7 ccm Stickgas bei 18° und 714 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₄	
C	64,97	65,15
H	5,73	5,92
N	8,92	8,63

Der Körper löst sich äusserst leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, schwieriger in Kohlenwasserstoffen, erheblich in heissem Wasser. Er löst sich als secundäre Nitroverbindung in Alkalien, als Base bildet er mit Salzsäure in Aether ein höchst unbeständiges Chlorhydrat, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Mit Amylnitrit und Salzsäure erhält man ein schön krystallisirtes Nitrosamin.

Umsetzung des Pseudonitrosits mit Phenylhydrazin.

2 g Pseudonitrosit werden in die warme Lösung von je 1 g Phenylhydrazin in 8 ccm Alkohol nach und nach eingetragen. Es tritt dabei nur schwache Gasentwicklung auf; das zu erwartende Stickoxydul konnte nicht nachgewiesen werden. Nach dem Erkalten schied sich in schönen Nadeln das Phenylhydrazon des Benzaldehyds aus, das durch Schmelzpunkt (155°) und Analyse erkannt wurde.

0,1621 g gaben 0,4717 CO₂ und 0,0909 H₂O.

0,1669 g „ 20,5 ccm Stickgas bei 13° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	
C	79,59	79,36
H	6,12	6,23
N	14,28	13,94

Die Thatsache, dass bei der Reaction kein Stickoxydul gefunden wurde, macht es wahrscheinlich, dass das Pseudonitrosit zuerst in zwei Mol. des Nitroxims zerlegt und dann die Oximgruppe durch die des Phenylhydrazons verdrängt worden

ist; derartige Fälle sind ja in erheblicher Zahl bekannt. Die Spaltungsstücke der Seitenkette konnten bei der Kostbarkeit des Materials nicht isolirt werden.

Das vierfache saure Ammoniumoxalat, $C_4H_4O_8NH_3 + 2H_2O$.

Das Filtrat von der Darstellung des Phenylisocrotonesterpseudonitrosits wurde im Vacuum vollkommen vom Aether und von gasförmigen Beimengungen befreit und dann zwei bis drei Monate sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit fanden sich in der zähen, blasendurchsetzten Masse glänzende Tafeln, die beim Weglösen der organischen Substanz mit Aether rein zurückblieben. Schmelzp. 128° unter Zersetzung (Analyse I). Aus wenig heissem Wasser krystallisirte die Verbindung in prächtigen Prismen; der Schmelzpunkt änderte sich dabei nicht (Analyse II). Aus 30 g des Oels wurden 2 g Oxalat erhalten; einige Decigramm krystallisiren nach einiger Zeit noch aus dem Aether aus. Die Bildung dieses Körpers wurde in vier Fällen beobachtet.

- I. 0,1477 g gaben 0,1115 CO_2 und 0,0651 H_2O .
 0,1342 g „ 7,4 ccm Stickgas bei $11,5^{\circ}$ und 717 mm Druck.
 II. 0,1294 g „ 0,0983 CO_2 und 0,0573 H_2O .
 0,1314 g „ 7,6 ccm Stickgas bei 24° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_4H_{11}NO_{10}$	I.	II.
C	20,60	20,59	20,72
H	4,72	4,90	4,92
N	6,01	6,18	6,16

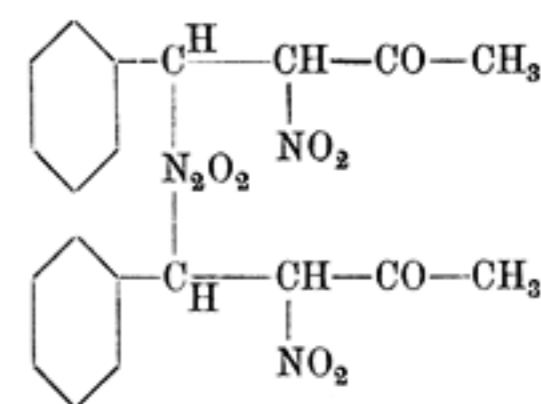
Mit der Analyse stimmt die qualitative Untersuchung überein.

Das Salz giebt alle Reactionen der Oxalsäure, das in Essigsäure unlösliche Calciumsalz, mit concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen Gasentwicklung (Kohlenoxyd), bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensglase entsteht ein Sublimat. Zur völligen Sicherheit wurde zu der wässrigen Lösung des Salzes die berechnete Menge Normalsalzsäure gegeben und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure zur Trockne einge-

dampft. Der völlig trockne Rückstand wurde mit absolutem Aether ausgezogen und das Gelöste durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als Oxalsäure agnoscirt. Das Ungelöste erwies sich durch Sublimirbarkeit, Bildung eines Chloroplatinats, durch Geruch und Reaction auf Curcuma beim Verreiben mit Kalk als Chlorammonium. Das beschriebene Salz verliert beim Stehen über Schwefelsäure kein Wasser.

II. Die Derivate des Benzalacetons.

Benzalacetonepseudonitrosit,



Die Bildung dieses Körpers ist von uncontrolierbaren Zufällen abhängig, die wahrscheinlich mit der Zusammensetzung der nitrosen Gase zusammenhängen. Ich habe die Verbindung bei einer Reihe von Versuchen dreimal erhalten; man hat keinerlei Gewähr, dass die beschriebene Darstellungsmethode zum Ziele führt.

5 g Benzalaceton wurden in 10—15 ccm absolutem Aether gelöst und ein kräftiger Strom nitrosen Gase — aus Arsenik und Salpetersäure 1,35 — unter guter Kühlung und lebhaftem Umschütteln *darüber* geleitet. Nach zehn Minuten wurde die dunkelgrüne Flüssigkeit in Eis bei Seite gestellt, worauf die Abscheidung von Krystallen begann. Nach etwa einstündigem Stehen war sie beendet, die Lösung hatte sich gelbbraun gefärbt. Hierauf wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute 25 pC. vom angewandten Keton.

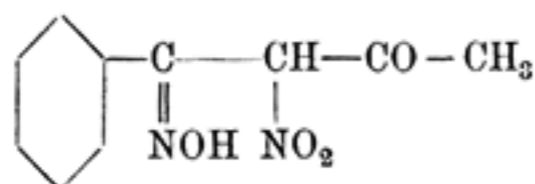
Der Körper ist analysenrein; feine, farblose Nadeln, die bei 100° unter Röthung sintern, bei $109-110^{\circ}$ unter heftiger Zersetzung schmelzen.

0,163 g gaben 0,3223 CO₂ und 0,0679 H₂O.
 0,1266 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 11° und 727,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄	Gefunden
C	54,05	53,93
H	4,50	4,63
N	12,61	12,17

Der Körper ist in der Kälte unlöslich in Alkalien; in alkoholischem Kali löst er sich beim Erwärmen mit rother Farbe. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Chloroform, löst er sich in der Kälte nicht, in der Wärme zum Theil unter Ausstossung nitroser Dämpfe. Giebt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure prächtige kirschrothe Färbung, beim Zugeben zu Alkali tritt an der Berührungsstelle ein intensiv blauer Streifen auf, der beim Umschütteln verschwindet.

Oxim des Benzoylnitroacetons
 (*Benzalacetonnitroxim*),



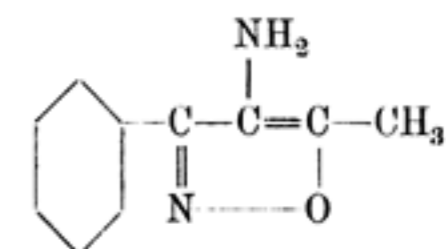
Diese Verbindung wurde in den meisten Fällen als directes Reactionsproduct der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Benzalacetone erhalten: 7 g des Ketons, in 15—20 ccm Benzol gelöst, werden, wie oben beschrieben, unter Kühlung mit nitrosen Gasen im Kältegemisch gesättigt. Nach fünfstündigem Stehen in der Kälte ist das Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei erstarrt, der scharf abgesaugt und einige Male mit wenig Benzol gewaschen wird. Aus heissem Benzol wird die neue Verbindung in schönen, haarfeinen Nadeln analysenrein erhalten. Die reine Substanz erweicht bei 70°, schmilzt gegen 84° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst um 100° klar wird. Ausbeute 4—5 g.

0,161 g gaben 0,3191 CO₂ und 0,0679 H₂O.
 0,1628 g „ 18,0 ccm Stickgas bei 14° und 717 mm Druck.
 0,1616 g „ 18,1 ccm Stickgas „ 14,5° „ 717 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄	Gefunden
C	54,05	54,05
H	4,50	4,68
N	12,61	12,26 12,39

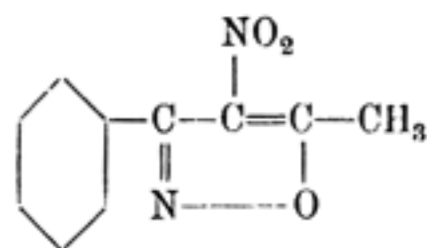
Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas auch in heissem Wasser, kaum in Petroläther; in wässrigen Alkalien mit gelber Farbe.

Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung in Nitroacetophenonoxim und Essigsäure gespalten. Man giebt zur warmen Lösung in wenig Alkohol einen Ueberschuss (drei Mol.) alkoholisches Kali und kocht kurz auf; nach dem Erkalten krystallisirt allmählich das Kaliumsalz des Nitroacetophenonoxims aus der rothgefärbten Lösung aus. Es wird abgesaugt und aus der wässrigen Lösung das Oxim durch Schwefelsäure als Oel gefällt, das nach kurzer Zeit erstarrt. Aus Benzol-Gasolin krystallisirt es in den prächtigen Nadeln dieses Körpers und schmilzt scharf bei 96—97°, dem Schmelzpunkt des durch Spaltung des Styrolpseudonitrosits erhaltenen Nitroacetophenonoxims²⁸⁾; eine Mischprobe mit demselben Präparate schmolz bei der gleichen Temperatur. Reducirt man das Oximidobenzoylnitroacetone mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man glatt eine beständige, offenbar cyclische, ölige Base, die ohne Zweifel die Amidoverbindung des im Weiteren zu beschreibenden Is-oxazols,



darstellt; sie wurde nicht weiter untersucht.

²⁸⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2561.

Phenylmethylnitrosoxazol,

5 g des Benzoylnitroacetoxims werden mit 20 ccm concentrirter wässriger Salzsäure am Rückflusskühler 1½ Stunden lang gekocht. Das dunkelgefärbte Oel erstarrt nach dem Erkalten allmählich, rascher beim Reiben mit einem Glasstabe und wird zur Analyse aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt. Prächtige, farblose Krystalle von der Gestalt stumpfer, vierseitiger Hemipyramiden. Schmelzp. 48°. Ausbeute nahezu quantitativ.

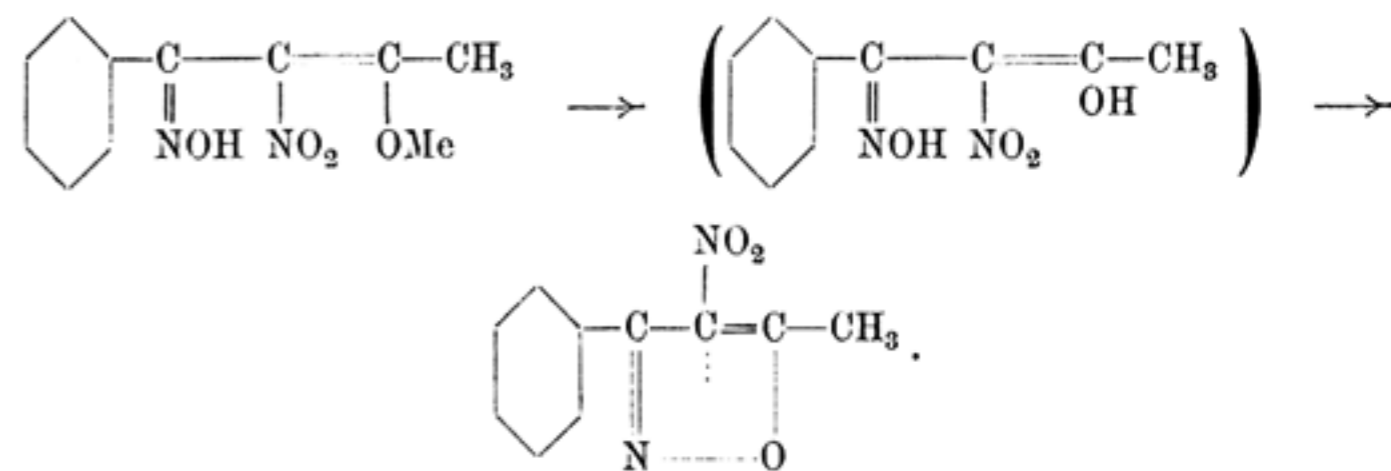
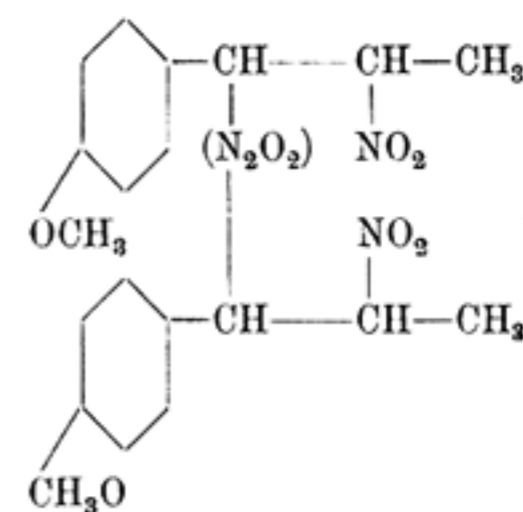
0,1663 g gaben 0,3566 CO₂ und 0,0607 H₂O.

0,1634 g „ 20,7 ccm Stickgas bei 21° und 716 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃	Gefunden
C	58,82	58,48
H	3,92	4,05
N	13,72	13,56

In den meisten Lösungsmitteln äusserst löslich, kaum in Wasser, erheblich in Petroläther. Mit Wasserdämpfen ist das Isoxazol ziemlich flüchtig. Man erhält es vollkommen rein, wenn man das Nitroxim mit der zehnfachen Menge 25 procentiger Schwefelsäure destillirt. Hydroxylamin wurde bei der Darstellung des Körpers auch nicht in Spuren erhalten.

Das Nitrosoxazol wird auch in theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man die Muttersubstanz mit Essigsäureanhydrid und calcinirtem Natriumacetat eine Stunde auf 120° erhitzt. In Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe und wird daraus als Oel wieder gefällt, das bald zu Krystallen vom Schmelzp. 48° erstarrt. Wie im theoretischen Theile erörtert ist, wird dabei das Enolsalz der offenen Kette gebildet, dessen freie Säure spontan in Wasser und ihr cyclisches Anhydrid zerfällt,

III. Die Derivate des Anethols²⁹⁾.*Das Anetholpseudonitrosit,*

20 g Anethol in 100 ccm Eisessig werden unter Eiskühlung nach und nach mit concentrirter Natriumnitritlösung versetzt; der anfangs hellgrüne Ton schlägt auf weiteren Zusatz allmählich in Gelb um; sollte die Lösung sich trüben, so setze man noch etwas Eisessig zu. Sobald die gelbbraune Färbung stehen bleibt, überlässt man das Gemisch einige Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit hat sich das Pseudonitrosit in feinen Nadelchen ausgeschieden, die abgesaugt, einmal mit Eisessig und dann öfters mit Aether gewaschen werden. Aus der Mutterlauge krystallisirt oft nach einiger Zeit noch eine kleine Menge aus;

²⁹⁾ Ueber das Pseudonitrosit, Nitroxim und Peroxyd des Anethols macht Tönnies in den citirten Abhandlungen kurze Angaben. Da von den beiden ersten Körpern weder Analysen noch die Darstellungsmethoden angeführt sind, die Reactionen zum Theil mit den beschriebenen nicht übereinstimmen, wurde das Gebiet, soweit es für die Frage nach der Constitution der Pseudonitrosite von Interesse war, von Neuem bearbeitet.

jedoch überschreitet die Ausbeute selten 15 pC. des angewandten Anethols. Man erhält den Körper auch, wenn man eine concentrirte Aetherlösung von Anethol unter starker Kühlung mit nitrosen Gasen sättigt. Nach beiden Methoden ist das Pseudonitrosit rein. Der Zersetzungspunkt liegt, je nach der Art des Erhitzens, um 120°.

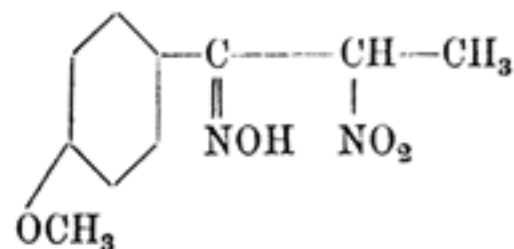
0,1107 g gaben 0,2163 CO₂ und 0,0567 H₂O.

0,1282 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 20° und 720 mm Druck.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₂	Gefunden
C	53,57	53,28
H	5,36	5,69
N	12,50	12,41

Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, ziemlich leicht in der Kälte in Chloroform; in Eisessig löst sie sich beim Erwärmen anfangs mit grüner Farbe, zersetzt sich aber rasch; bei dieser Zersetzung werden nitrose Gase abgespalten und etwas Anethol zurückgebildet. Bei längerem Kochen mit Wasser geht das Pseudonitrosit nach und nach in Lösung; beim Erkalten krystallisirt das Glyoximperoxyd aus, das aus Alkohol umkrystallisirt und durch Vergleich mit einem Originalpräparate (vergl. unten) identificirt wurde.

Oxim des Anisylnitroäthylketons (Anetholnitroxim),



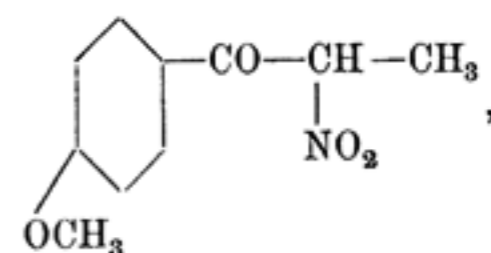
3 g des Pseudonitrosits werden feingepulvert in acht Portionen in 50 ccm heissen absoluten Alkohol eingetragen und jeweils bis zur Lösung am Rückflusskühler gekocht. Dann wird der Alkohol im Vacuum abdestillirt und der ölige Rückstand durch Reiben mit dem Glasstabe zur Krystallisation gebracht; manchmal muss man einige Zeit stehen lassen, bis das Oel fest wird. Ist dieser Zustand erreicht, so bringt man auf Thon und krystallisirt aus wenig Benzol-Gasolin um. Farb-

lose, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 87°. In Folge des langen Kochens wird stets unter Spaltung eine geringe Quantität Anethol zurückgebildet; daneben entsteht eine kleine Menge Glyoximperoxyd (zu seinem Nachweis wurde in Alkali gelöst, das Ungelöste in Aether aufgenommen und durch den Schmelzp. 97° als Peroxyd erkannt); trotzdem ist die Ausbeute an Rohproduct befriedigend. Bei der Reinigung geht viel Substanz verloren.

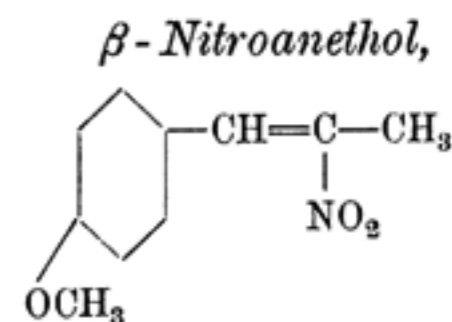
0,0789 g gaben 9,3 ccm Stickgas bei 19° und 717 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄	Gefunden
N	12,50	12,77

Äusserst löslich in allen Lösungsmitteln, auch in heissem Wasser, in wässrigem Alkali sofort farblos. Säuert man in der Kälte vorsichtig an, so bleibt die Lösung anfangs klar, um sich dann alsbald zu trüben. Durch Ausäthern erhält man quantitativ das Glyoximperoxyd, das wie oben nachgewiesen wurde. Macht man die angesäuerte Lösung wieder alkalisch, so bleibt sie trübe. Wegen der Schwierigkeit, das Nitroxim rein zu erhalten, wurde die Spaltung zum Nitroketon,



nicht durchgeführt; es wurde lediglich festgestellt, dass beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin entsteht; daneben krystallisirte aus der erkalteten Lösung eine sodalösliche Säure in feinen Nadeln, wahrscheinlich Anissäure.



In ein Gemisch von 5 ccm kaltgesättigten alkoholischen Ammoniaks mit 50 ccm absolutem Alkohol trägt man in der

Wärme am Rückflusskühler allmählich 2 g feingepulverten Pseudonitrosits ein; bei jedem Eintragen soll heftiges Aufbrausen (Stickoxydulentwicklung) erfolgen. Die Lösung wird nach kurzer Zeit gelb; wenn alles Pseudonitrosit umgesetzt ist, lässt man erkalten und bringt, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, auf die Schüttelmaschine. Nach kurzer Zeit hat sich der neue Körper in feinen, gelben Nadelchen ausgeschieden; erscheint er als Oel, so hat man in zu concentrirter Lösung gearbeitet. Aus wenig verdünntem Methylalkohol erhält man das β -Nitroanethol rein in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 48° . Ausbeute 60 pC. vom Ausgangsmaterial.

0,0761 g gaben 0,1729 CO_2 und 0,0409 H_2O .

0,0898 g „ 6,1 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$ und 718 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden
C	62,17	61,96
H	5,70	5,97
N	7,25	7,38

Die Verbindung löst sich überall spielend, ausser in heissem Wasser, sehr leicht auch in Petroläther. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und verleiht ihnen einen wenig charakteristischen, etwas stechenden Geruch. Brom wird im Sonnenlichte addirt. In Alkalien ist das β -Nitroanethol unlöslich, beim Kochen damit wird Anisaldehyd abgespalten. Giebt man zur alkoholischen Lösung etwas alkoholisches Kali, so wird die vorher gelbe Lösung farblos, beim Verdünnen tritt keine Trübung ein, beim Ansäuern fällt das unveränderte Nitroanethol wieder aus, nachgewiesen durch den Schmelzpunkt. (Ueber die Reaction vergl. im theoretischen Theile.)

Dem Filtrat vom β -Nitroanethol können durch Ausäthern noch kleine Mengen dieses Körpers entzogen werden. Ausserdem enthält es das Ammoniumsalz des Anetholnitroxims gelöst, aus dem sich jedoch das freie Nitroxim nicht gewinnen lässt. Beim Ansäuern erhält man lediglich das Peroxyd, das in der üblichen Weise identificirt wurde. Das Nitroxim ist in diesem

Falle durch die zerlegende Wirkung des heissen Alkohols auf das Pseudonitrosit entstanden.

Ueber eine rationellere Darstellung des β -Nitroanethols vergl. den nächsten Abschnitt.

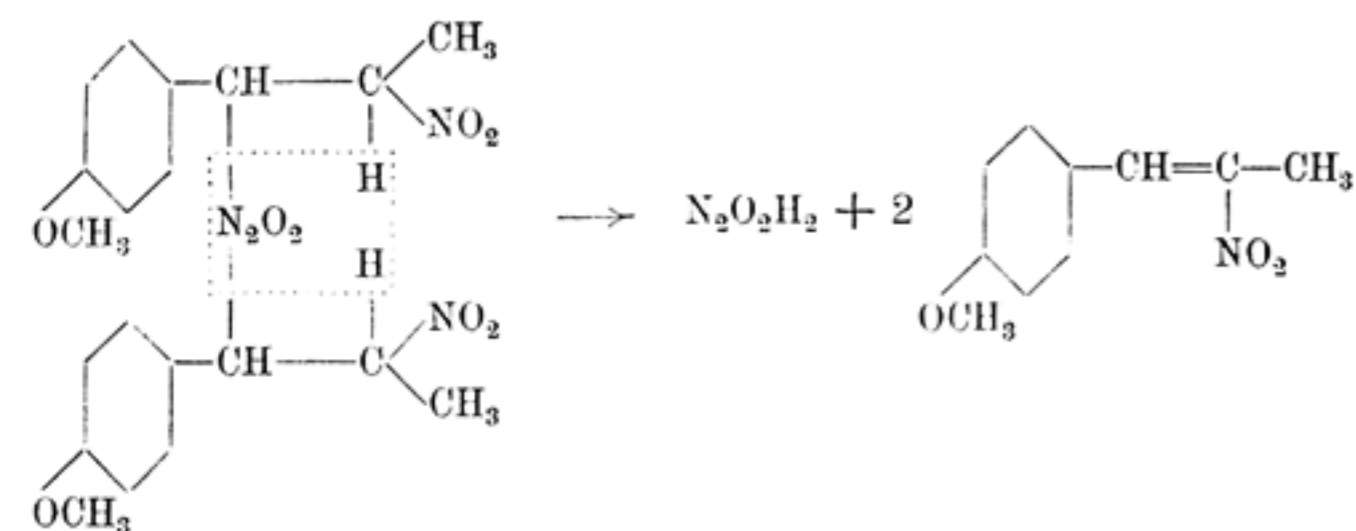
Anetholpseudonitrosit und Alkalien.

Trägt man das Pseudonitrosit in heisse wässrige oder alkoholische Laugen ein, so wird es in Stickoxydul, Anisaldehyd und Nitroäthan zerlegt. Ersteres wurde durch Auffangen im Eudiometer, wie gewöhnlich, agnoscirt; der Aldehyd in sein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 121° übergeführt. Das Nitroäthan konnte bei der geringen Menge, in der es entsteht, nicht in Substanz isolirt werden, doch ist sein Auftreten sichergestellt durch die intensive Orangefärbung, die die alkalische Lösung mit diazobenzolsulfonsaurem Natrium erleidet.

Einfacher und ohne jede Nebenreaction verläuft die Einwirkung in der Kälte: In 20 ccm zehnpcentige alkoholische Kalilauge trägt man unter gelinder Kühlung langsam 3 g Pseudonitrosit unter starkem Umschütteln ein; die Substanz geht sofort farblos, ohne Gasentwicklung, in Lösung.

Man verdünnt mit Wasser, wobei keine Trübung eintreten darf und säuert unter Eiskühlung vorsichtig an; nach kurzer Zeit scheidet sich das β -Nitroanethol in gelben Nadeln ab. Sollte der Körper ölig ausfallen, so genügt Einsaat eines Krystalls, um ihn fest zu erhalten. Ausbeute 80—90 pC. der Theorie. In ganz geringen Mengen entsteht immer auch Anisaldehyd.

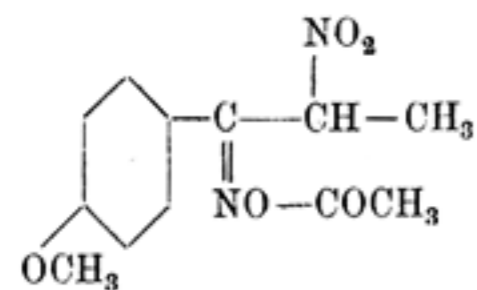
Bei diesem Process, der nach der Gleichung



verläuft, entsteht nebenbei Hyponitrit. Die untersalpetrige Säure wurde als Silbersalz isolirt, wie dies vor kurzer Zeit beschrieben worden ist³⁰⁾.

Pseudonitrosite und Acetylchlorid.

Uebergiesst man die Pseudonitrosite mit Acetylchlorid und erwärmt gelinde, so tritt unter Salzsäureentwicklung Reaction ein; die resultirenden Producte gehen äusserst langsam in den festen Zustand über und wurden darum nicht genauer untersucht. Tönnies hat das entsprechende Derivat des Anethols dargestellt und giebt ihm die Constitution eines Oximacetats, die nach unserer jetzigen Auffassung in der Formel

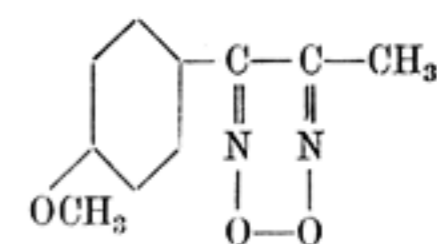


ihren Ausdruck finden würde. Damit stimmen die Eigenschaften überein, die Bildungsweise steht auch im Einklange mit der Auffassung A. v. Baeyer's³¹⁾ über die Reaction zwischen Säurechloriden und Bisnitrosoverbindungen.

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2565.

³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 649.

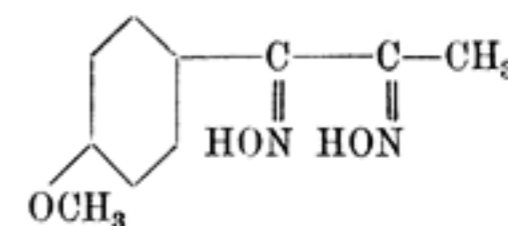
Anisylmethylglyoximperoxyd,



Diese Verbindung ist von Tönnies entdeckt und von Boeris³²⁾, einem Schüler Angeli's, einwandfrei als Glyoximperoxyd bestimmt worden. Hier sei nur erwähnt, dass sie in jedem Falle das Hauptproduct der Reaction zwischen Anethol und Natriumnitrit-Eisessig bildet.

Am besten stellt man sie dar, indem man diese Reaction unter den beim Pseudonitrosit angegebenen Bedingungen ohne Kühlung vor sich gehen lässt; nach kurzem Stehen ist das Gemisch zu einem festen Gefüge langer Nadeln erstarrt, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 97° schmelzen und alle Eigenschaften, die darüber angegeben sind, an sich trugen. Ausbeute fast theoretisch. Pseudonitrosit entsteht auf diese Weise nicht. Das Peroxyd ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet; das Peroxyd wird dabei unverändert zurückgewonnen.

amphi-Dioxim des Anisylmethyl-1,2-diketons,



20 g Anethol in 100 g Eisessig werden allmählich mit concentrirter Natriumnitritlösung versetzt; man lässt die Reactionstemperatur auf 50—60° steigen und hält sie ungefähr auf dieser Höhe; Nitrit wird so lange zugegeben, bis der Ton ins Braune umschlägt. Dann lässt man in der Kälte das mitgebildete Peroxyd auskrystallisiren, saugt sofort ab und überlässt das Filtrat erneuter Krystallisation: das Dioxim kommt

³²⁾ Gazz. chim. **23**, II, 165.

nach kurzem Stehen in gelblichen Krusten, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 206° unter schwacher Zersetzung schmelzen. Ausbeute 5—10 pC. vom angewandten Anethol. Die Analysen sind schon an der citirten Stelle ³³⁾ angegeben, hier folge eine zweite Stickstoffbestimmung.

0,0669 g gaben 8,2 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{12}N_2O_3$	
N	13,46	13,38

Die Ausbeute lässt sich manchmal vergrössern, wenn man das mitentstandene Peroxyd fein gepulvert mit kaltem Aether oder heissem Benzol auszieht; das Dioxim bleibt in beiden Fällen ungelöst zurück.

Ueber den genauen Nachweis vergl. loc. cit.

³³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3020.

