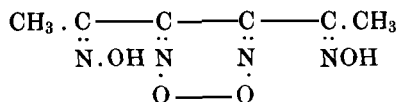


Oxim des Salpetrigesters des Isonitrosoacetons,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ ,  
 $\text{N} \cdot \text{OH} \quad \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{OH}$

beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Soda oder Natriumcarbonat unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein schwer lösliches Krystallpulver entsteht, das bei 191° sich zersetzt und nach der Analyse durch Abspaltung von salpetriger Säure aus dem ursprünglichen Körper entstanden ist.

Alle Eigenschaften der Verbindung scheinen darauf hinzuweisen, dass derselben die Formel



zukommt.

Alle die erwähnten Reactionen verlaufen also anscheinend analog der beim Benzhydroximsäurechlorid beobachteten. Interessant erscheint deshalb, dass nach den Untersuchungen von Hantzsch sich das Chlorantiglyoxim,  $\text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H}$ ,  
 $\text{HO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \quad \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$ , wesentlich verschieden verhält, indem dasselbe unter Umständen unter Abspaltung von unterchloriger Säure zersetzt wird.

Universitätslaboratorium Zürich, Juli 1894.

#### 414. R. Meldola und J. W. Streatfeild: Notiz über Paradinitrodiazoamidobenzol.

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> ist eine Abhandlung von Br. Pawlewski über die oben genannte Verbindung erschienen, in welcher er die Resultate beschreibt, die er bei der Reduction der genannten Dinitrodiazoamidoverbindung unter verschiedenen Bedingungen erhalten hat. Wir haben nicht die Absicht, in die interessante Untersuchung einzugreifen, welche der Autor in Angriff genommen hat, doch befinden sich unter seinen Angaben einige Ungenauigkeiten betreffs unserer Arbeit, welche wir zu berichtigen wünschen. Er sagt, wir hätten »als einziges Reductionsproduct nur das *p*-Phenylendiamin erhalten. Dies ist nicht der Fall, denn wir haben auch noch andere durch Reduction der alkalischen Lösung mit Ammoniumsulfid erhaltene Verbindungen beschrieben und die weitere Untersuchung dieser Producte in Aussicht gestellt<sup>2)</sup>. Die Bildung von *p*-Phenylendiamin als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1565.

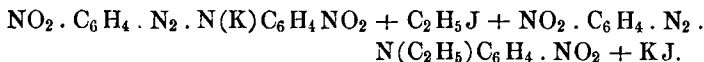
<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Trans. 1886, 628.

Endproduct ist nur richtig bei Anwendung saurer Reductionsmittel oder von Zinkstaub und alkoholischem Alkali bei langem Kochen.

Das Paradinitrodiazoamidobenzol wurde von Griess<sup>1)</sup> entdeckt. Hr. Pawlewsk giebt als den von uns gefundenen Schmelzpunkt 223° an. Unser im Jahre 1886 hergestelltes Präparat erwies sich bei der Analyse als rein<sup>2)</sup>, es war aus Alkohol umkrystallisirt worden. In einer späteren Abhandlung haben wir jedoch festgestellt, dass die sogenannten Schmelzpunkte dieser leicht zersetzlichen Verbindungen sehr veränderlich sind, indem wir durch sehr schnelle Erhöhung der Temperatur des Bades den Schmelzpunkt bis auf 228°<sup>3)</sup> erhöhen konnten. Wir geben zu, dass der von dem Autor angegebene Schmelzpunkt, 231°, wahrscheinlich richtiger ist, als der von uns angegebene, da wir nicht siedendes Epichlorhydrin als Lösungsmittel anwandten, aber es ist unrichtig, 223° als Schmelzpunkt auf unsere Angabe hin anzugeben, ohne eine weitere Erklärung hinzuzufügen.

Hr. Pawlewski spricht von der magentarothen Farbe, welche beim Auflösen der Dinitrodiazoverbindung in kalter alkoholischer Alkalilauge auftritt, als ob diese Färbung von einem selbst in der Kälte sofort entstehenden Reductionsproduct herrühre. Wenn wir ihn in diesem Punkte nicht missverstanden haben, so würden wir gern erfahren, auf welchem Beweise diese Feststellung beruht, da nach unserer Erfahrung die zuerst hervorgerufene rothe Farbe einfach die Folge der Bildung eines Salzes der Dinitrodiazoamidoverbindung ist; denn die letztgenannte Verbindung wird auf Zusatz von Säuren unverändert aus der Lösung abgeschieden.

Ferner lässt sich das Salz, wie wir im Jahre 1886 gezeigt haben, leicht in einen Aethyl-etc.-Aether überführen, wenn man es in Lösung mit dem Jodid eines Alkoholradicals erhitzt:



Wir haben auch einige von diesen Salzen isolirt und beschrieben; dieselben stellen sämmtlich gefärbte Verbindungen dar, das Silber- und Cadmiumsalz besonders besitzen, wie angegeben wurde, eine leuchtend rothe Farbe.<sup>4)</sup>

Wir haben die Aufmerksamkeit auf diese Punkte gelenkt, weil wir uns, ohne irgend welchen Anspruch auf Priorität erheben zu wollen, das Recht wahren möchten, das Studium der Reductionsproducte des Paradinitrodiazoamidobenzols und der daraus durch Ammoniumsulfid entstehenden Verbindungen, welche wir im Jahre 1886 beschrieben haben, fortzusetzen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 121, 271.    <sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Trans. 1886, 627.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. Trans. 1889, 416.

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. Trans. 1887, 445.