

Diese Reihe liesse sich leicht noch durch eine grössere Anzahl von Nitrosoverbindungen vergrössern, wodurch man noch feinere Abstufungen erzielen würde, doch es genügt die Skizze, um das Anwachsen der Festigkeit der Gruppe N_2O_2 zu illustriren.

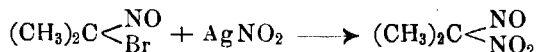
Man kann sich vorstellen, dass in den bimolekularen Verbindungen die Nitrosogruppen intact vorhanden sind und sich nach Art der Molekülverbindungen mit einander vereinigen, oder dass der Zusammenschluss der beiden Moleküle mit Valenzverschiebungen verknüpft ist wie bei den Erscheinungen der Desmotropie (Keton- und Enol-Formen). Mit dem Versuch der experimentellen Entscheidung dieser Fragen bin ich zur Zeit beschäftigt.

522. O. Piloty und A. Stock: Ueber die Constitution der Pseudonitrole und über einige Bromnitrosokohlenwasserstoffe¹⁾.

(Eingegangen am 8. August 1902.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ hat der Eine von uns den Nachweis erbracht, dass die von ihm Bromnitrosopropan genannte Verbindung eine wahre Nitrosoverbindung ist, und hat aus den ähnlichen Eigenschaften dieser Verbindung und dem von Victor Meyer entdeckten Propylpseudonitrol den Schluss gezogen, dass die bis dahin strittige Frage, ob die Pseudonitrole überhaupt echte Nitrosoverbindungen seien oder nicht, in bejahendem Sinne zu beantworten sei. Diese Schlussfolgerung gründet sich im Wesentlichen auf eine Analogie der physikalischen Eigenschaften beider Körperklassen. Ein directer experimenteller Beweis wurde damals indess noch nicht geführt.

Dieser Beweis ist, ausgehend von den Bromnitrosokohlenwasserstoffen, zu erbringen, wenn es gelingt, die Bromnitrosokohlenwasserstoffe mit Silbernitrit derartig in Reaction zu bringen, dass an Stelle des Bromatoms die Nitrogruppe tritt und das Product der Reaction Pseudonitrole sind, ein Vorgang, wie er durch folgendes Schema ausgedrückt wird:



In der That ist es gelungen, diese Reaction in dem gewünschten Sinne zur Durchführung zu bringen; die Producte sind identisch mit den auf anderen Wegen erhaltenen entsprechenden Pseudonitrolen, so-

¹⁾ Als Dissertation gedruckt Berlin 1899.

²⁾ Diese Berichte 31, 452 [1898].

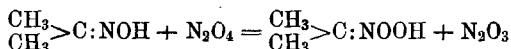
dass die Auffassung der Letzteren als echte Nitroverbindungen¹⁾ nun auch endgültig experimentell gesichert ist.

Die festen Pseudonitrole verhalten sich bezüglich ihrer Molekulargrösse ähnlich anderen, erst kürzlich aufgefundenen, wahren Nitrosoverbindungen insofern, als sie sich in der Kälte unter geeigneten Umständen farblos, in der Wärme dagegen mit der bekannten blauen Farbe lösen.

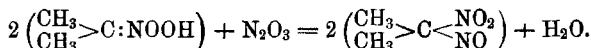
In ersterem Falle liess sich auch hier die doppelte, im letzteren die einfache Molekulargrösse, welche beispielsweise der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ zukommt, nachweisen. Auch J. Schmidt hat a. a. O. eine Molekulargewichtsbestimmung des Propylpseudonitrols beschrieben, bei welcher er in kaltem Aethylenbromid einen Werth erhielt, der wenigstens einen Theil der Verbindung in der bimolekularen Modification vorhanden zeigt; er erhielt das Molekulargewicht 168 statt 236, während sich 118 für das einfache Molekulargewicht berechnet.

Als Material für die Constitutionsbestimmung der Pseudonitrole diente eine Reihe dem Bromnitrosopropan homologer Verbindungen, deren Beschreibung im Nachstehenden erfolgen soll. Es hat sich herausgestellt, dass die Reaction zwischen Brom und Ketoximen bei Gegenwart von Pyridin, gerade wegen der charakteristischen und noch in grosser Verdünnung deutlich sichtbaren Farbenercheinung der sich dabei bildenden Bromnitrosokohlenwasserstoffe, zum Nachweis aliphatischer Ketone, speciell des Acetons, sich in ausgezeichneter Weise eignet.

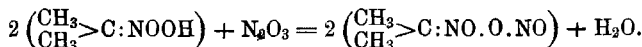
¹⁾ Die von Bamberger (diese Berichte 33, 1783 [1900]) gegebene Erklärung der Scholl'schen Synthese von Pseudonitrolen (diese Berichte 21, 506 [1888]) aus den Oximen mittelst N_2O_4 und der Bildungsweise dieser Körper durch Oxydation der Oxime mit anodischem Sauerstoff, wie sie von J. Schmidt (diese Berichte 33, 871 [1900]) beobachtet wurde, beruht auf der Annahme der zwischenliegenden Bildung eines Isonitroderivates, beispielsweise des Acetons,



und der darauf folgenden »Nitrosirung«



Diese Erklärung basirt auf der Annahme einer in den Pseudonitrolen vorhandenen Nitrosogruppe; es wäre die Annahme zulässig, dass sich ein Salpetrigsäureester der Isonitroverbindung bildet nach folgender Gleichung:



Diese Erklärung ist demnach kein Beweis für die Nitrosnatur der Pseudonitrole. P.

1. 2-Brom-2-nitrosopropan.

Die Darstellung dieses Körpers wurde schon früher (loc. cit.) beschrieben. Bezüglich seiner Eigenschaften möchten wir nur die Angabe, dass sein Dampf farblos ist, dahin berichtigen, dass in einem 2 Meter langen Rohr, durch welches der Dampf gesogen wurde, sich derselbe in der gleichen tief dunkelblauen Nuance gefärbt zeigte wie die Flüssigkeit selbst, während in dünnen Schichten allerdings die Dämpfe farblos erscheinen.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, welche aus der nach Hofmann im Aetherdampf ermittelten Dampfdichte berechnet wurde, ergab den Werth 163.8 statt 152.

Darstellung des Propylpseudonitrols
aus dem Bromnitrosopropan.

Zur Umwandlung in das Pseudonitrol wurde das Bromnitrosopropan mit der zehnfachen Menge Aether vermischt und dazu unter Schütteln nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrit gegeben. Nach Beendigung der unter Erwärmung verlaufenden Reaction wurde filtrirt, mit Chlorcalcium getrocknet und die blaue ätherische Lösung im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft. Es begann alsbald die Abscheidung der weissen Krystalle des Propylpseudonitrols, deren Reinheit durch Analyse und Schmelzpunkt bestätigt wurde.

0.2854 g Subst.: 58.3 ccm N (17.5°, 759 mm).

$C_3H_6N_2O_3$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.73.

Der Schmelzpunkt, 76° unter Zersetzung, stimmte mit dem von Victor Meyer¹⁾ und R. Scholl²⁾ angegebenen überein, im Gegensatz zu den Zahlen, welche Bewald³⁾ anführt.

Die Ausbeute ist wegen der Flüchtigkeit des Pseudonitrols mit Aetherdämpfen nicht besser als bei der von Scholl angegebenen Darstellungsweise; ihr absoluter Werth, auf das Aceton als Ausgangsmaterial bezogen, ist bei unserem Verfahren kaum halb so gross als bei dem Scholl'schen, weil die Umwandlung des Acetons in den Bromnitrosokörper mit grossem Verlust verbunden ist.

2. 2-Brom-2-nitrosobutan.

20 g Methyläthylketoxim werden in 200 ccm Wasser gelöst, 19 g Pyridin binzugefügt und unter guter Kühlung langsam so lange Brom hinzugegeben, als beim Schütteln die Farbe der Lösung schnell rein blau wird. Es sind dazu ungefähr 25 g Brom erforderlich. Nach Beendigung der Reaction bewirkt ein weiterer Bromzusatz Grünfärbung

¹⁾ Ann. d. Chem. 175, 123.

²⁾ Diese Berichte 21, 508 [1888].

³⁾ Diese Berichte 24, 976 [1891].

und Entwicklung von Stickoxydul. Die Behandlung des abgeschiedenen Oeles ist die gleiche wie bei der Propanverbindung: es wird zwei Mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destillirt. Ausbeute 11 g Nitrosoverbindung.

0.1288 g Sbst.: 0.1356 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1582 g Sbst.: 11.5 ccm N (12°, 746 mm). — 0.4749 g Sbst.: 0.5410 g AgBr.

C₄H₈NOBr. Ber. C 28.92, H 4.82, N 8.43, Br 48.19.

Gef. » 28.73, » 4.74, » 8.47, » 48.43.

Tiefblaues Oel; ziemlich flüchtig unter Verbreitung eines die Schleimhäute reizenden Geruches; in Wasser unlöslich; mischbar mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln; spec. Gewicht bei 22° = 1.360; Sdp. bei 19 mm = 28° unzersetzt, bei 307 mm = 90° unter Zersetzung.

Die Umwandlung in das Butylpseudonitrol wurde in der gleichen Weise und mit dem gleichen Erfolg wie bei der Propylverbindung ausgeführt.

0.1164 g Sbst.: 21.7 ccm N (23°, 762 mm).

C₄H₈N₂O₃. Ber. N 21.21. Gef. N 21.07.

Schmp. 58° (V. Meyer und Locher 58°).

Die Ausbeute ist hier ebenfalls wegen der Flüchtigkeit des Pseudonitrols mit den Aetherdämpfen wenig befriedigend; es empfiehlt sich trotzdem aber nicht, weniger Aether anzuwenden, weil bei grösserer Concentration die Reaction mit dem Silbernitrit zu heftig wird und sich die Erwärmung zu sehr steigert. Gerade das Butylpseudonitrol aber neigt sehr zur Selbstzersetzung.

3. 3-Brom-3-nitrosopentan.

10 g Diäthylketoxim werden mit 20 g Pyridin vermischt, in 100 ccm Wasser aufgeschüttelt und dazu langsam 17.5 g Brom gegeben. Das Ende der Reaction ist an dem langsamen Verschwinden der auftretenden grünen Farbe beim Umschütteln zu erkennen. Die Behandlung des blauen Oeles ist dieselbe wie bei der Propan- und Butan-Verbindung. Ausbeute 9.7 g Nitrosoverbindung (Theorie 17.8 g).

Der Körper gleicht seinen Homologen völlig an Aussehen, Löslichkeit und Geruch, der hier nur noch etwas weniger intensiv ist.

0.1540 g Sbst.: 0.1892 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 12.0 ccm N (23.5°, 765 mm). — 0.3197 g Sbst.: 0.3314 g AgBr.

C₅H₁₀NOBr. Ber. C 33.33, H 5.55, N 7.77, Br 44.44.

Gef. » 33.51, » 5.58, » 7.83, • 44.11.

Spec. Gew. bei 20° = 1.325; Sdp. bei 17 mm = 49° unzersetzt, bei 214 mm = ca 105° unter Zersetzung.

Bei längerem Stehen, insbesondere im Zustande nicht völliger Reinheit zersetzt sich die Nitrosoverbindung allmählich unter schwacher Gasentwicklung und Krystallabscheidung zu einer stechend riechenden gelblichen Flüssigkeit, die aus mehreren Körpern besteht, deren

Trennung uns jedoch bisher nicht gelungen ist. Unter den gasförmigen Producten konnten wir auffallender Weise grössere Quantitäten Kohlensäure nachweisen, und die Krystalle bestanden aus Ammoniumbromid.

Durch Einwirkung von Salpetersäure erhält man in heftiger Reaction aus der Bromnitrosoverbindung ein gelbes Oel von gleichfalls sehr stechenden Geruch, welches sich aus mindestens zwei Körpern zusammensetzt, deren Isolirung wir wegen ihrer fast zusammenfallenden Siedepunkte aber ebenfalls nicht erreichen konnten. Nach den Resultaten zahlreicher Analysen erscheint es uns wahrscheinlich, dass Bromnitropentan dabei in grösserer Quantität gebildet wird.

Durch Schütteln der ätherischen Bromnitrosopentanlösung mit Silbernitrit erhielten wir mit grösster Leichtigkeit das Amylpseudonitrol.

0.1500 g Sbst.: 25.5 ccm N (23°, 762 mm).

$C_8H_{10}N_2O_3$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.21.

Schmp. 63.5°. (Scholl, diese Berichte 21, 509 [1888] giebt 63° an).

4. 2-Brom-2-nitroso-3.3-dimethyl-butan.

Zur Darstellung eines Repräsentanten der Bromnitrosohexane wählten wir als Ausgangsmaterial das käufliche Pinakolin. Aus diesem gewannen wir das Oxim nach folgender Vorschrift, welche mit besserer Ausbeute zum Ziele führte als die von Janny¹⁾ angegebene.

Zu 25 g Pinakolin wurde eine Hydroxylaminlösung gegeben, welche durch Zusammengiessen einer Lösung von 15.1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 15 ccm Wasser und einer Lösung von 8.8 g Aetznatron in 20 ccm Wasser unter guter Kühlung und nachträglicher Hinzufügung von 90 ccm Alkohol dargestellt war. (Das ausgeschiedene Chlornatrium wurde nicht abfiltrirt). Die Mischung erwärmte sich von selbst langsam auf 35°. Nach einstündigem Stehen wurde mit 450 ccm Wasser verdünnt. Dabei fiel das Oxim sofort in kleinen Kryställchen aus, deren Abscheidung nach einigen Stunden beendet war und durch Kühlung vervollständigt wurde. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute ist ungefähr gleich dem Gewicht des angewandten Pinakolins. Die geringe Menge Oxim, welche in der Lösung hinterbleibt und durch Aether extrahirt werden kann, lohnt die Mühe der Isolirung nicht.

Zur Darstellung der Bromnitrosoverbindung werden 10 g Oxim in 15 g Pyridin gelöst und 250 ccm Wasser hinzugefügt. Das Oxim fällt dabei grösstentheils wieder aus; die feineren Krystalle aber, welche man so erhält, begünstigen die Einwirkung des Broms. Nun werden

¹⁾ Diese Berichte 15, 2780 [1882].

14 g Brom (d. i. etwa 1 Mol.) auf einmal zugegeben und sofort möglichst kräftig so lange geschüttelt, bis die grüne Farbe der in der farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Lösung umherschwimmenden butterartigen Masse in reines Blau übergegangen ist. Diese schwere, zusammenbackende Masse, welche das gebildete Bromnitrosohexan in sich birgt, wird durch Abgiessen von der Mutterlauge getrennt und sofort auf's kräftigste mit viel verdünnter Salzsäure (1:5) geschüttelt, bis die Klumpen in lauter einzelne Kryställchen von schön hellblauer Farbe zerfallen sind. Dieselben werden auf eine Saugplatte filtrirt und gut abgepresst. Es geht dabei etwas blaugefärbtes Oel fort. Nach dem Aufstreichen auf eine Thonplatte sind die Krystalle bald trocken und stellen nunmehr das reine 2-Brom-2-nitroso-3.3-dimethyl-butan dar.

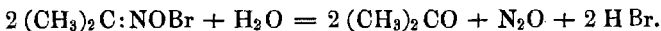
0.1630 g Sbst.: 0.2230 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.3187 g Sbst.: 19.7 ccm N (20°, 762 mm). — 0.1135 g Sbst.: 0.1093 g AgBr.

C₈H₁₂NOBr. Ber. C 37.11, H 6.19, N 7.22, Br 41.24.
Gef. » 37.30, » 6.38, » 7.07, » 40.98.

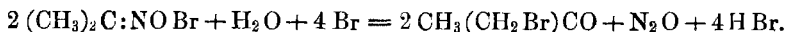
Ausbeute 8.5 g (Theorie 17 g); himmelblaue Krystalle; in Wasser unlöslich; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe; Schmp. 129° unter langsamer Zersetzung; flüchtig, sublimirt bei 100° unzersetzt in Form hellblauer Sternchen; neben dem stechenden Geruch Camphergeruch; ziemlich beständig; Mol.-Gew. in Benzol 189 statt 194.

Bei der Darstellung des Bromnitrosopropan und seiner beiden ersten Homologen ist die hinterbleibende wässrige Lösung stets tiefblau gefärbt. Die Isolirung dieses färbenden Körpers gelang nicht. Durch Extractionsmittel verschiedenster Art liess er sich dem Wasser nicht entziehen. Nur Amylalkohol nahm ihn langsam auf, ohne dass jedoch dadurch für seine Abscheidung etwas gewonnen wurde, denn die Lösung verlor, ebenso wie die wässrige, beim Eindampfen — möchte dasselbe auch bei möglichst niedriger Temperatur im Vacuum vorgenommen werden — allmählich völlig ihre blaue Farbe.

Die bei der Propanverbindung resultirende Lösung entwickelte, am Rückflusskühler gekocht, grosse Mengen von Stickoxydul, während in der Lösung bromwasserstoffsäures Pyridin und Aceton enthalten waren. Tiefgreifende Veränderungen können sich mit den an der Reaction beteiligten Körpern kaum vollzogen haben; es scheint vielmehr, dass die blaue Farbe ebenfalls von Bromnitrosopropan herrührt, welches nur, wahrscheinlich als lockeres Additionsproduct mit Pyridin oder Pyridinderivaten, wasserlöslich geworden ist. Denn die geschilderte Zersetzung entspricht völlig der Einwirkung kochenden Wassers auf die isolirte Bromnitrosoverbindung:



Ein ganz ähnlicher Zerfall, wie er hier — durch die Erwärmung beschleunigt — stattfindet, geht vor sich, wenn man zu der blauen Lösung weiteres Brom hinzugibt. Es entwickelt sich dann gleichfalls Stickoxydul, und es macht sich ein immer stärker werdender stechender Geruch nach Bromaceton bemerkbar:



Die durch die letzte Gleichung gegebene Einwirkung des Broms vollzieht sich ziemlich langsam und kann durch Erwärmen sehr beschleunigt werden. Nur entwickelt sich dann Stickoxyd statt Stickoxydul:



Sobald bei fortgesetzter Bromzugabe die ursprünglich blaue Farbe der Lösung, die anfangs in grün übergang, rein gelb geworden ist, ist die Reaction beendet.

Genau in derselben Weise wie beim Bromnitrosopropan vollzieht sich die Einwirkung der Wärme oder überschüssigen Broms auf die tiefblau gefärbte Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Bromnitrosopentans resultirt und aus welcher sich ebenfalls die blaufärbende Substanz nicht isoliren liess, nur ist hier das Product der Reaction Bromäthylmethylketon.

Die Bildung der Bromnitrosokörper als Reaction auf Ketone.

Um die Bildung der Bromnitrosokörper als Reaction auf Ketone zu verwenden, braucht man eine ca. 10-procentige Hydroxylaminchlorhydratlösung, eine ca. 5-procentige Natronlauge, Pyridin, Aether, Wasserstoffsperoxydlösung und Bromwasser.

Die zu prüfende Lösung, welche möglichst neutral sein soll, wird im Reagensglas mit je einem Tropfen der Hydroxylamin- und Natriumhydrat-Lösung versetzt. Nach Zugabe eines grösseren Tropfens Pyridin und Ueberlagerung einer dünnen Aetherschicht wird langsam unter Umschütteln so lange Bromwasser zugegeben, bis der Aether sich deutlich gelb, bezw. grün gefärbt hat. Diese Gelbfärbung rührt von den Einwirkungsproducten des Broms auf das Pyridin her und zeigt an, dass ein Ueberschuss von Brom vorhanden ist. Da jedoch die gelbe Farbe die blaue der eventuell gebildeten Bromnitrosoverbindung verdeckt, so fügt man nunmehr einen Cubikcentimeter Wasserstoffsperoxydlösung hinzu, welche beim Schütteln die gelben Pyridinverbindungen sofort zerstört, die Nitrosokörper aber in keiner Weise beeinflusst. Eine bleibende Blaufärbung des Aethers zeigt also an, dass Bildung einer Bromnitrosoverbindung stattgefunden hat, und dass die geprüfte Lösung ein Keton oder eine andere, die Ketongruppe

in sich bergende Verbindung enthielt. Acetessigester und Oxalessigester z. B. geben die Reaction, während sie z. B. bei Acetophenon und Campher ausbleibt.

Die Empfindlichkeit der Probe ist eine recht grosse. Eine Lösung, welche 1 Theil Aceton auf 5000 Theile Wasser enthielt, gab die Reaction noch sehr deutlich, während sie bei einer Verdünnung von 1:10000 unsicher wurde. Bemerkenswerth ist, dass die Schärfe der Probe durch das Vorhandensein auch von viel Alkohol nicht verringert wird. Eine Lösung, die sich aus 1 Theil Aceton, 2000 Theilen Wasser und 2000 Theilen Alkohol zusammensetzte, wurde, um das Ausäthern zu ermöglichen, mit der Hälfte ihres Volumens Wasser versetzt und ergab alsdann die Blaufärbung so deutlich, wie man es nur irgend wünschen konnte.

Die Molekulargrösse der Pseudonitrole.

Bei den Pseudonitrolen konnte genau dieselbe Erscheinung der Molekulardissociation beobachtet werden, wie sie der Eine von uns¹⁾ bei anderen Nitrosoverbindungen festgestellt hat.

Während eine Lösung des Propylpseudonitrols in gekühltem Benzol anfangs farblos ist, bläut sie sich beim Stehen — schneller noch beim Erwärmen — zusehends, und man kann auf diese Weise leicht die Molekulardissociation qualitativ beobachten.

Quantitativ verfolgten wir die Erscheinung durch Controlle der bis zu einem bestimmten Punkt constant zunehmenden Gefrierpunkts-erniedrigung einer Lösung von Butylpseudonitrol in wasserfreier Blausäure.

Es wurde fein gepulvertes, überschüssiges Butylpseudonitrol eine halbe Stunde lang bei -10° mit der wasserfreien Blausäure geschüttelt. Inzwischen wurde in mehreren Versuchen an einer anderen Portion derselben Blausäure festgestellt, dass ihr Gefrierpunkt bei 3.180° der willkürlichen Skala des Beckmann'schen Thermometers lag. Als dann wurde in das gereinigte Gefäss die kalte Pseudonitrol-lösung von den ungelösten Krystallen abgegossen. Die Lösung hatte einen kaum wahrnehmbaren Stich in's Blaue und ergab in zwei Versuchen constant den Gefrierpunkt 3.076° .

In diesem Zeitpunkt betrug mithin die Depression $3.180 - 3.076 = 0.104^{\circ}$.

Nunmehr wurde die Lösung auf Zimmertemperatur gebracht und nach einigem Stehen wiederholte Beobachtungen gemacht. Die Ablesungen waren nacheinander folgende: 3.038, 3.005, 2.990, 2.979, 2.976, 2.975, 2.976.

¹⁾ Diese Berichte 31, 456 [1898].

Die letzte Zahl entspricht einer Depression von 3.180—2.976 = 0.204°, d. h. fast genau dem Doppelten der zuerst ermittelten, welche zu 0.104° bestimmt worden war. Nimmt man an, dass die zuletzt erhaltene Zahl dem berechneten Molekulargewicht 132 entspricht, so betrug das Molekulargewicht des Pseudonitrols in der gekühlten Lösung 259. Es dürfte dies also als vollgiltiger Beweis dafür anzusehen sein, dass auch die Moleküle des Butylpseudonitrols in der farblosen Lösung doppelt so gross sind wie in der blauen.

Aus der Analogie in der Farbenerscheinung lässt sich dieses Resultat unbedenklich auf die homologe Propyl- und Amyl-Verbindung übertragen.

Dies wird bestätigt, wie schon eingangs erwähnt wurde, durch die von J. Schmidt¹⁾ am Propylpseudonitrol ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung in Aethylenbromid, wenn auch unser Ergebniss in schärferer Weise die Dissociationserscheinung beleuchtet.

523. O. Piloty und H. Steinbock: Ueber Halogennitrosoverbindungen des Diketo-Cyclohexamethylens²⁾ und eine sekundäre Nitrosoverbindung³⁾.

(Eingegangen am 8. August 1902.)

Das Oxim des Paradiketocyclohexamethylens reagirt mit Brom bei Gegenwart von Pyridin im Wesentlichen ebenso wie die Oxime des Acetoximtypus (siehe auch die voranstehende Mittheilung). Während dort Brom in Pyridin-Lösung die besten Resultate ergab, erhielten wir hier bessere Ausbeuten an Nitrosoverbindung, wenn wir Chlor auf die salzsaure Lösung des Oxims einwirken liessen. Es resultirten Chlornitrosoverbindungen, welche in derselben Weise gebildet gedacht werden müssen wie die analogen Bromverbindungen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 875 [1900].

²⁾ Nach einer Beobachtung von Baeyer's (diese Berichte 28, 651 [1895]) liefert unterchlorige Säure mit Diketocyclohexamethylenoxim eine blaue, krystallinische Verbindung, welche indess nicht näher untersucht wurde. Nach dem Erscheinen meiner Abhandlung über Bromnitrosopropan (diese Berichte 31, 452 [1898]), deren experimentelle Ergebnisse die Vermuthung v. Baeyer's völlig bestätigten, dass bei der Einwirkung von Halogen auf Ketoxime das Erstere unter Bildung einer Nitroso-Gruppe neben diese an den Kohlenstoff träte, hat v. Baeyer mir freundlichst die weitere Untersuchung des Diketocyclohexamethylens in dieser Richtung angeboten.

Piloty.

³⁾ Als Dissertation gedruckt. Berlin 1899.