

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].

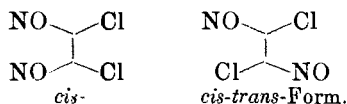
²⁾ Nach einer Beobachtung von Baeyer's (diese Berichte 28, 651 [1895]) liefert unterchlorige Säure mit Diketocyclohexamethylenoxim eine blaue, krystallinische Verbindung, welche indess nicht näher untersucht wurde. Nach dem Erscheinen meiner Abhandlung über Bromnitrosopropan (diese Berichte 31, 452 [1898]), 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.

Sowohl die Brom- als die Chlor-Nitrosoverbindungen sind Vertreter dieser Körperklasse von hervorragenden Eigenschaften. Während die analogen Derivate der Ketoxime meist Flüssigkeiten von der Farbe der Fehling'schen Lösung sind, sind diese Körper in derselben Farbnuance prächtig krystallisierende Substanzen. Ihre Lösungen sind ebenfalls tiefblau gefärbt, dagegen ist die sonst bei solchen Körpern hervorstechende Eigenschaft der Flüchtigkeit nur noch in abgeschwächtem Maasse vorhanden.

Die Halogennitrosoverbindungen des *p*-Diketohexamethylens können in je zwei stereoisomeren Formen auftreten, in der *cis*- und in der *cis-trans*-Form, wie es beistehende Formelbilder zum Ausdruck bringen.



Und in der That ist es uns gelungen, von beiden Substanzen die beiden isomeren Formen zu erhalten, ja das eigenthümliche Verhalten der einen von beiden hat es sogar ermöglicht, die Configuration der Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit festzustellen; wir konnten nämlich die zuerst bei der Einwirkung von Halogen auf das Oxim entstehende blaue Nitrosoverbindung in das Stereoisomere überführen. Diese beiden Verbindungen zeigen nun analoge Unterscheidungsmerkmale wie die Fumar- und Malein-Säure.

Aus der leichten Anhydridbildung bei der letzteren Säure hat man gefolgert, dass die Carboxyle der Maleinsäure sich in *cis*-Stellung befinden.

Ein gerade dieser Anhydridbildung entsprechender Vorgang findet bei der *cis*-Nitrosoverbindung statt. Es vereinigen sich nämlich die beiden Nitrosogruppen der umgelagerten Substanz sofort nach der Umlagerung innerhalb des Moleküls zur *bis*-Nitrosylgruppe, und es entsteht eine Verbindung, welche keine Gemeinschaft mehr zu haben scheint mit der Nitrosoverbindung, von welcher man ausgegangen ist. Es entsteht ein farbloser Körper, welcher sich in kalten Lösungsmitteln farblos löst, und welcher in allen denjenigen Lösungsmitteln, in denen die Nitrosoverbindung sehr leicht löslich ist, sich nur äusserst schwer oder garnicht auflöst, dagegen die grösste Aehnlichkeit mit den *bis*-Nitrosylverbindungen zeigt.

Indessen, löst man denselben in heissem Eisessig, so verräth die auftretende, tiefblaue Färbung, welche beim Abkühlen sofort wieder verschwindet, die vorübergehende Aufspaltung der *bis*-Nitrosylgruppe und die Anwesenheit einer echten Nitrosoverbindung.

Dieser Vorgang hat eine so in die Augen springende Aehnlichkeit mit der oben erwähnten Anhydridbildung der Maleinsäure, dass

wir nicht anstehen, die Schlussfolgerungen, welche man aus der Letzteren bezüglich der Configuration gezogen hat, auch für die *bis*-Nitrosylbildung in Anspruch zu nehmen, und die nicht zur *bis*-Nitrosylbildung neigende blaue Nitrosoverbindung als *cis-trans*-Configuration, dagegen das eine *bis*-Nitrosylverbindung liefernde Umlagerungsproduct der Letzteren als *cis*-Form zu bezeichnen.

Die Behauptung, dass der weissen *bis*-Nitrosylverbindung eine dem blauen Nitrosokörper stereoisomere Form zu Grunde liege, erhält durch den Umstand eine weitere Stütze, dass bei der Einwirkung von Halogen auf das Oxim beide Verbindungen, wenn auch in sehr verschiedenen Quantitäten, neben einander entstehen, während einerseits die blaue Nitrosoverbindung von grosser Beständigkeit ist und andererseits jene auftretende Blaufärbung beim Kochen der weissen *bis*-Nitrosylverbindung mit Eisessig trotz verschiedener Versuche nicht festgehalten werden konnte, sondern beim Abkühlen unter Rückbildung der *bis*-Nitrosylverbindung wieder vollständig verschwand. Es liegt also der *bis*-Nitrosylverbindung ein Nitrosokörper zu Grunde, der nur in der Hitze beständig ist und sich dadurch wesentlich von der isomeren blauen Nitrosoverbindung unterscheidet.

Der ausserordentlich günstige Verlauf der Einwirkung von Chlor auf das Oxim des Diketons unter den von uns gefundenen und später zu beschreibenden Bedingungen legte Versuche nahe, welche entgegen den bisherigen Erfahrungen eventuell doch zu Nitrosoverbindungen führen konnten, die ausser der Nitrosogruppe am selben Kohlenstoffatom noch Wasserstoff enthalten würden. Es würde in solchen Versuchen, falls sie positiv ausfallen sollten, eine Ergänzung des Satzes zu erblicken sein, dass nur tertiäre Kohlenstoffatome besonders geeignet seien, Nitrosoverbindungen zu liefern, und es würde in denselben ferner die nicht unwichtige Erfahrung enthalten sein, dass man aus der Bildung einer Nitrosogruppe nicht mit Sicherheit auf das Vorliegen eines tertiären Kohlenstoffatoms schliessen dürfte, wie dies bisher in mehreren Fällen bei Constitutionsbestimmungen geschehen ist.

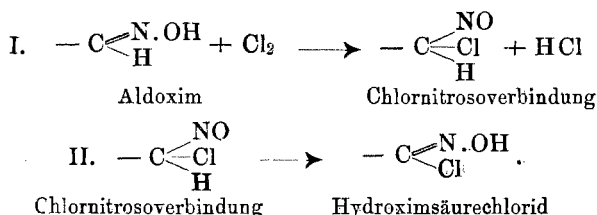
Und in der That hat die Untersuchung des Acetaldoxims¹⁾, welches Nitrosoverbindungen dieser Art liefern müsste, zwar unter

¹⁾ In jüngster Zeit hat J. Schmidt (diese Berichte **35**, 2323 [1902]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Trimethyläthylen eine Nitrosoverbindung gewonnen, welche ebenfalls eine Nitrosogruppe secundär gebunden enthält, das Trimethyläthylennitrosit, $(\text{ON.O.})(\text{CH}_3)_2\text{C.CH}(\text{CH}_3)(\text{NO})$.

Zu dieser interessanten Mittheilung möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dass keineswegs diese Nitrosoverbindung zuerst in beiden Modificationen isolirt worden ist, dass vielmehr alle die von mir geschilderten, farblos krystallisirenden Verbindungen, welche sich ohne Zersetzung schmelzen

ganz bestimmten Bedingungen, aber dann ganz leicht und glatt ein günstiges Resultat ergeben.

Die Einwirkung von Chlor auf Aldoxime unter jenen Bedingungen scheint ziemlich allgemein gleichartig zu verlaufen. Die bei dieser Reaction hervortretenden Unterschiede scheinen lediglich auf der verschiedenen Geschwindigkeit zu beruhen, mit welcher die primär gebildeten Reactionsproducte sich zersetzen. Die hierbei stattfindenden Vorgänge lassen sich einfach durch folgende Bilder veranschaulichen:



Wir haben diese Verhältnisse eingehender beim Benzaldoxim und Acetaldoxim studirt. Die Reaction durchläuft bei ersterer Verbindung innerhalb weniger Minuten alle Stadien bis zum Hydroximsäurechlorid, indem die anfangs auftretende hellblaue Farbe wieder verschwindet.

Werner und Buss¹⁾ haben die Bildung von Benzhydroximsäurechlorid durch Einwirkung von Chlor auf Benzaldoxim in Chloroformlösung schon studirt. Das Auftreten einer grünen Färbung bei dieser Reaction haben jene Forscher zwar beobachtet, doch nicht zu erklären versucht. Dieselbe rührt, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, von primär gebildeter Nitrosoverbindung her, und es muss die Ansicht der beiden Forscher, dass bei der Bildung des Hydroximsäurechlorids der Aldoximwasserstoff direct durch Chlor ersetzt würde, und die daraus gezogene Schlussfolgerung über den Verlauf der Reaction als irrig bezeichnet werden.

Beim Acetaldoxim war es leicht, die entstehende Nitrosoverbindung selbst in reinem Zustand zu gewinnen. Dieselbe erscheint zu-

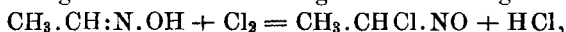
lassen, in beiden Modificationen isolirt worden sind, z. B. das Nitrosooctan (diese Berichte 31, 457 [1898]), der Nitrosoisobuttersäureester (diese Berichte 34, 1867 [1901]) und andere; denn diese blauen Oele sind eben monomolecular und die farblosen Krystalle bimolecular, wie ich zuerst nachwies; fast alle diese Nitrosoverbindungen erscheinen zuerst als blaue Oele, welche oft nur sehr langsam zu farblosen Krystallen erstarren.

Die interessante Desmotropieerscheinung beim Trimethyläthylennitrosit wurde auch, wie oben auseinandergesetzt werden wird, beim Chlornitrosoäthan beobachtet.

Piloty.

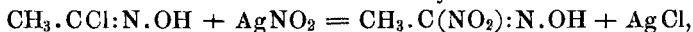
¹⁾ Diese Berichte 27, 219 [1894].

erst als blaues Oel, das alsbald zu einer farblosen Substanz erstarrt. Die Verbindung entsteht nach der folgenden Gleichung:



und die Nitrosogruppe ist somit an einem secundären Kohlenstoffatom gebildet worden. Das an Letzterem noch verbleibende Wasserstoffatom befähigt die Verbindung, sich leicht umzulagern in das isomere Hydroximsäurechlorid von der Formel $\text{CH}_3.\text{CCl}:\text{N}.\text{OH}$.

Möhlau und Hoffmann¹⁾ haben bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetaldoxim eine Verbindung erhalten, welche nach den Angaben der Autoren dieselben Eigenschaften besitzt wie jenes Hydroximsäurechlorid. Sie bezeichneten die Verbindung als Unterchlorigsäureester des Acetaldoxims. Wegen der ausserordentlichen Zersetzlichkeit der Verbindung konnten weder jene Autoren noch wir dieselbe analysiren. Wir sind indessen trotzdem in der Lage, zu beweisen, dass der Körper nicht der Unterchlorigsäureester des Oxims, sondern Acethydroximsäurechlorid ist. Zunächst reagirt derselbe mit Eisenchlorid unter starker Kirschrothfärbung, wie dies für die Hydroximsäuren charakteristisch ist; ausserdem gelang es uns, die Substanz durch Silbernitrit in Aethylnitrosäure überzuführen:



und schliesslich, was ganz besonders bezeichnend ist, verwandelt sich der Körper bei Einwirkung von Chlor in ein tiefblaues, flüchtiges Oel von grosser Beständigkeit, welches nach seinen Eigenschaften und nach der Analyse ein Dichlornitrosoäthan ist, eine Reaction, welche auf die Anwesenheit einer Oximgruppe mit Sicherheit schliessen lässt:



Das Wasserstoffatom der Monochlornitrosoverbindung wird nicht direct bei der Einwirkung von Chlor ersetzt, vielmehr muss erst die Umwandlung in das Hydroximsäurechlorid sich vollzogen haben.

Als Ausgangsmaterial für die in den nächsten Abschnitten beschriebenen Körper aus der hydrocyclischen Reihe benutzten wir das Dioxim des *p*-Diketohexamethylens, welches nach der Vorschrift von A. v. Baeyer²⁾ aus Succinylbernsteinsäureester hergestellt wurde. Um die im Folgenden beschriebenen Versuche auszuführen, ist es nicht nöthig, das rohe Oxim einer Reinigung durch Umkrystallisiren zu unterwerfen.

1.4-Dibrom-1.4-Dinitroso-Cyclohexan.

10 g Oxim wurden in 20 g Pyridin aufgelöst, mit 900 cem Wasser unter Umschütteln versetzt und der wieder ausgefallene Theil des Oxims

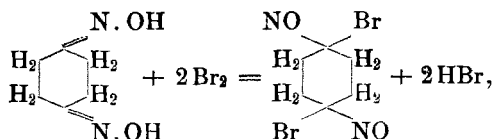
¹⁾ Diese Berichte 20, 1507 [1887].

²⁾ Ann. d. Chem. 278, 91.

auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. In die wieder auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit wurden unter beständigem, kräftigem Schütteln 21 g Brom in kleinen Portionen eingetragen. Bei dieser Operation färbt sich die pyridin-wässrige Lösung grün, und es scheidet sich ein schmutzig-grünliches Product ab. Bevor die ganze Quantität Brom in Reaction getreten ist, geschieht es manchmal, dass dieses Product schmierig wird. Es ist dann rathsam, von der abgeschiedenen Masse zu filtriren und das Filtrat weiter mit dem Rest Brom zu behandeln. Das nach beendigtem Eintragen von Brom auf dem Filter und event. im Kolben befindliche Reactionsproduct wurde mit Aether aufgenommen. Bei dieser Behandlung geht die Nitrosoverbindung in den Aether, während eine schmutzigbraune, schmierige Masse zurückbleibt, die die Hauptmenge des Reactionsproductes ausmacht. Die Letztere konnte nicht weiter untersucht werden, da sie sich schon nach kurzem Stehen unter starker Wärme- und Gas-Entwicklung zersetzte.

Die zuerst schmutzig-grüne, ätherische Lösung wird durch Behandlung erst mit Natronlauge und dann mit Wasser rein blau, und es scheiden sich aus derselben beim Stehen feine, weisse Nadelchen ab. Das Filtrat davon hinterlässt beim Verdampfen im Vacuum die blaufarbte Nitrosoverbindung. Da dieselbe gewöhnlich noch etwas von der weissen Substanz beigemischt enthält, nimmt man sie nochmals mit Aether auf, wobei die farblose Verunreinigung ungelöst zurückbleibt. Nach dem Eindampfen hinterlässt der Aether die Nitrosoverbindung nun völlig rein. Ausbeute 2 g Nitrosokörper.

Die Bildung der Nitrosoverbindung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



und zwar befinden sich aus den im allgemeinen Theil erörterten Gründen die Bromatome und die Nitrosogruppen in der *cis-trans*-Stellung. Aus Methylalkohol umkrystallisirt:

0.1600 g Sbst.: 0.1394 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 12.08 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1452 g Sbst.: 0.1808 g AgBr.

C₆H₈N₂O₂Br₂. Ber. C 24.00, H 2.67, N 9.33, Br 53.33.
Gef. » 23.75, » 2.90, » 9.61, » 53.00.

Eigenschaften: blaue rhombische Pyramiden; tiefblau und leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Eisessig; sehr leicht löslich in Aether, Benzol; Schmp. 89° unter Zersetzung, Mol.-Gew. 293, statt 300.

Selbst ein ganz reines Product zersetzt sich schon nach wenigen Tagen unter Grünfärbung. Geeignete Oxydationsmittel führen den Körper in die entsprechende Nitroverbindung über.

Weder molekulares Silber noch Silbernitrit vermochten wir, selbst beim Erwärmen der Lösungen, mit der Nitrosoverbindung, in Reaction zu bringen. Erst alkoholisches Kali oder Natrium in Alkohol reagirten unter Bildung von Halogensalz und gleichzeitiger Abscheidung einer braunen, amorphen Substanz, welche bisher noch nicht weiter untersucht wurde.

1.4-Dibrom-1.4-Bisnitrosyl-Cyclohexan.

Die bei der Darstellung der eben beschriebenen Nitrosoverbindung aus dem Aether sich abscheidenden weissen Nadeln wurden aus Aceton umkrystallisirt. Wegen Mangel an Substanz konnte nur eine Brombestimmung ausgeführt werden. Dieselbe ergab, dass die Substanz die gleiche Quantität Brom enthält wie die blaue Nitrosoverbindung.

0.0938 g Sbst.: 0.1178 g AgBr.

$C_6H_8N_2O_2Br_2$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 53.41.

Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Aceton. Lösung in der Wärme schwach blau, kalt farblos. Beginnt bei 125° zu verkohlen.

Aus der völligen Analogie der Eigenschaften mit denen der unten zu beschreibenden Chlorbisnitrosylverbindung wurde geschlossen, dass auch hier eine Bisnitrosylverbindung vorlag.

1.4-Dibrom-1.4-Dinitro-Cyclohexan.

Durch concentrirte Salpetersäure oder durch Chromsäure und Eisessig wird die Nitroso- zur Nitro-Verbindung oxydirt. 1 g der Nitrosoverbindung wurde mit ungefähr 10 ccm concentrirter Salpetersäure am Rückflusskühler gekocht. Unter Entwicklung brauner Dämpfe wird die blaue Substanz heller und schliesslich fast rein weiss. Nach beendigter Reaction wird mit Wasser verdünnt und filtrirt. Zur Reinigung wird die Substanz aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirt. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens behielt sie eine schwach grünliche Färbung. Trotzdem aber gab die Analyse auf die Verbindung $C_6H_8N_2O_4Br_2$ gut stimmende Zahlen. Ausbeute etwa der fünfte Theil der Theorie.

0.1454 g Sbst.: 0.1164 g CO_2 , 0.0348 g H_2O . — 0.0994 g Sbst.: 7.3 ccm N (15° , 761.5 mm). — 0.1312 g Sbst.: 0.1490 g AgBr.

$C_6H_8N_2O_4Br_2$. Ber. C 21.68, H 2.41, N 8.43, Br 48.19.

Gef. » 21.84, » 2.66, » 8.62, » 48.32.

In Wasser unlöslich; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Mikroskopisch kleine Prismen. Schmp. 158° . Sehr beständig.

1.4-Dichlor-1.4-Dinitroso-Cyclohexan.

Diese Verbindung kann weit leichter und in grösserer Ausbeute erhalten werden als die soeben beschriebene Bromverbindung. Wir möchten nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit einen merkwürdigen Unterschied in der Wirkungsweise von Chlor und Brom zu erwähnen, welchen wir bei diesen Versuchen beobachten konnten. Während das Brom, um eine Nitrosoverbindung zu liefern, der Gegenwart einer schwachen Base, wie Pyridin, bedarf und auch dann nur zum kleinen Theil in dem gewünschten Sinne reagirt, ist für das Chlor ein grosser Ueberschuss von concentrirter Salzsäure so förderlich, dass es in beinahe quantitativer Ausbeute die gesuchte Nitrosoverbindung liefert. Brom reagirt mit dem Oxim des *p*-Diketohexamethylens bei Gegenwart von Salzsäure überhaupt nicht unter Bildung einer Nitrosoverbindung. Ein später zu beschreibender Versuch zeigt, dass in anderen Fällen, wo Brom weder bei Gegenwart von Pyridin, noch bei Gegenwart von Salzsäure solche Nitrosoverbindungen erzeugt, dieser Zweck mit Chlor und Salzsäure verhältnismässig leicht erreicht wird.

Bei der Einwirkung von unterchlorigsauren Alkalien auf das Oxim des *p*-Diketohexamethylens wird eine relativ geringe Menge eines Gemisches mehrerer Substanzen erhalten, welches wiederum nur wenig der blauen Nitrosoverbindung enthält.

5 g *p*-Diketohexamethyldioxim wurden möglichst fein verrieben und in einem Kolben mit der etwa 10-fachen Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure aufgeschlämmt. Es verwandelt sich bei diesem Process das Oxim in einen schleimigen Brei, der wahrscheinlich zum grössten Theil aus salzsaurem Oxim besteht. Unter Kühlung mit Eis wurde in diese Masse so lange ein ziemlich kräftiger Strom Chlor eingeleitet, bis nach längerem, tüchtigem Durchschütteln ein deutlicher Geruch nach Chlor bemerkbar blieb. Dabei scheidet sich eine grosse Menge eines hellblauen, flockigen Productes ab, aus welchem in derselben Weise, wie dies bei dem Bromderivat geschildert worden ist, durch Aether die blaue Nitrosoverbindung, neben einer in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden, in Aether sehr schwer löslichen Substanz, isolirt wurde. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird die rein blaue Nitrosoverbindung analysenrein.

Ans 5 g Oxim erhielten wir 5 g reine Nitrosoverbindung, daneben waren $\frac{3}{4}$ g der weissen Substanz entstanden. Die Verbindung enthält, wie im allgemeinen Theil erwähnt wurde, das Chlor und die Nitrosogruppen in *cis-trans*-Stellung.

0.1448 g Sbst.: 0.1796 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1409 g Sbst.: 16.15 ccm N (17°, 755.5 mm). — 0.1200 g Sbst.: 0.1624 g AgCl.

C₆H₈N₂O₂Cl₂. Ber. C 34.12, H 3.79, N 13.27, Cl 33.65.
Gef. » 33.83, » 3.95, » 13.03, » 33.50.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim langsamen Krystallisiren, namentlich aus ätherischer Lösung, erhält man

derbe, $\frac{3}{4}$ cm lange, prächtig ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems von tiefblauer Farbe. Schmilzt bei 108.5° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die sich erst gegen 130° braun färbt. Mol.-Gew. 191, statt 211.

Die Substanz ist bedeutend haltbarer als die Bromnitrosoverbindung: sie konnte monatelang aufgehoben werden, ohne sich zu zersetzen. Durch oxydirende Mittel geht auch diese Nitrosoverbindung in die entsprechende Nitroverbindung über.

Aminbasen, wie Methylamin oder Anilin, wirken zum Theil unter tiefgreifender Zersetzung, Gasentwicklung und unter Bildung von braunen Körpern ein, deren Untersuchung bisher ohne Erfolg geblieben ist, die aber Azoverbindungen, welche man hätte erwarten können, nicht zu enthalten scheinen.

Hydrazinhydrat wirkt nur als Reductionsmittel. Trägt man nämlich in die alkoholische Lösung der Nitrosoverbindung Hydrazinhydrat ein, so erwärmt sich dieselbe ziemlich stark unter Entfärbung, sehr schwacher Gasentwicklung und Abscheidung von salzsaurem Hydrazin. Aus der Lösung kann durch Aether eine Substanz gefällt werden, welche sich als das Oxim des *p*-Diketo-hexamethylens erwies; sie schmilzt nämlich ebenso wie diese Verbindung bei 188° , und eine Stickstoffbestimmung ergab statt des berechneten Werthes 19.72 die Zahl 19.75. Es hatte also lediglich eine Reduction der Nitrosogruppe unter gleichzeitiger Eliminirung des Chlors als Salzsäure stattgefunden.

Eine bemerkenswerthe Veränderung erfährt die blaue Nitrosoverbindung durch die Einwirkung von mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig. Durch dieses Reagens wird dieselbe umgelagert in die isomere Bisnitrosylverbindung, welche sich als identisch erwies mit der bei der Darstellung der Nitrosoverbindung neben derselben auftretenden, weissen, in Aether schwer löslichen Substanz. Dieselbe Verbindung entsteht in ganz geringer Menge, wenn man die nicht völlig reine blaue Nitrosoverbindung in alkoholischer oder Eisessig-Lösung mehrere Wochen sich selbst überlässt. Diese Umwandlung in das

1.4-Dichlor-1.4-Bisnitrosyl-Cyclohexan

geschieht am vollständigsten und schnellsten, wenn man folgendermaassen verfährt:

Nachdem in einer fest verschlossenen Stöpselflasche 10 g fein verriebener Chlornitrosoverbindung mit 60 g Eisessig, der in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt wurde, übergossen worden sind, lässt man das Gemisch unter häufigem Umschütteln und unter Kühlung mit fließendem Wasser etwa 4—5 Tage stehen.

Alsdann sind alle blauen Krystalle verschwunden und haben einer Ausscheidung von völlig farblosen, glänzenden Krystallen Platz gemacht; aber in der Mutterlauge bleibt noch ein kleiner Theil der unveränderten Nitrosoverbindung gelöst, welche durch Fällen mit Wasser

derselben entzogen werden kann. Das Reactionsproduct wurde abfiltrirt und zu seiner Reinigung so lange auf dem Filter mit kleinen Portionen kalten Alkohols gewaschen, bis derselbe farblos ablief. Aus siedendem Alkohol und schliesslich nochmals aus Eisessig umkrystallisirt, ist die Substanz völlig rein und verhält sich beim Erhitzen im Röhrchen ganz analog dem entsprechenden, als Brombisnitrosylverbindung bezeichneten Körper. Sie beginnt bei 160—165°, ohne vorher zu schmelzen, sich unter Abscheidung brauner und schwarzer Substanzen zu zersetzen. Auch dieser Körper löst sich kaum in Aether, sehr schwer in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aceton und Benzol, leichter in heissem Eisessig, und zeigt sich durch dieses Verhalten als völlig analog der oben erwähnten Bromverbindung. Aus Aceton oder Eisessig krystallisirt die Substanz in langen Nadeln oder stäbchenförmigen Prismen, aus methylalkoholischer Lösung krystallisiren kurze Stäbchen, deren Form sich manchmal dem Würfel nähert. Ausbeute ca. 35 pCt. des Ausgangsmaterials.

0.1712 g Sbst.: 0.2146 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.0975 g Sbst.: 0.1322 g AgCl. — 0.1206 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 772.5).

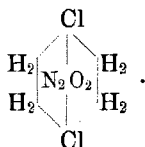
C₆H₈N₂O₂Cl₂. Ber. C 34.12, H 3.79, Cl 33.65, N 13.27.

Gef. » 34.13, » 4.01, » 33.54, » 13.01.

Bisnitrosylbenzyl	<i>p</i> -Dichlorbisnitrosylcyclohexan	Brom-2-Nitroso-2-Dimethyl-3.3-Butan
schwer löslich in Alkohol und Aether	schwer löslich in Alkohol und Aether	leicht löslich in Alkohol und Aether
schmilzt bei 128—130° unter Zersetzung farblos	beginnt bei 160°, sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen	schmilzt bei 129°, zunächst ohne Zersetzung, zu einer blauen Flüssigkeit
in wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich	in wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich	desgleichen
giebt die Liebermannsche Reaction	giebt die Liebermannsche Reaction	giebt die Liebermannsche Reaction nur unter Auftreten einer schwachen Rothviolet-Färbung
geht bei der Spaltung mit Eisessig in Benzaldoxim über	geht bei der Spaltung mit Eisessig-Salzsäure das Oxim des <i>p</i> -Diketohexamethylens	
krystallisirt in farblosen Prismen	krystallisirt in farblosen Prismen	krystallisirt in himmelblauen Prismen
nicht flüchtig	nicht flüchtig	sublimirt schon bei 100° unzersetzt
zersetzt sich nicht von selbst	zersetzt sich nicht von selbst	zersetzt sich beim Stehen
geruchlos	geruchlos	riecht stechend

Aus der Analyse ergibt sich, dass die vorliegende Verbindung dieselbe empirische Zusammensetzung wie ihre blaue Muttersubstanz besitzt. Da aber ihr Aussehen sowie ihre Eigenschaften nichts Gemeinschaftliches mit der Letzteren haben, vielmehr den Bisnitrosylverbindungen verwandte Momente aufweisen, wie vorstehende vergleichende Tabelle zeigen mag, so stehen wir nicht an, den vorliegenden Körper sowie die analoge Bromverbindung als Bisnitrosylverbindungen zu bezeichnen.

Die Molekulargewichtsbestimmung entscheidet die Frage nach der Constitution dieser Verbindung dahin, dass die NO-Gruppen innerhalb eines Moleküls sich zur Gruppe N_2O_2 geschlossen haben. Eine solche Bestimmung in Phenol ergab die Werthe 188 und 212. Diese Werthe stimmen gut überein mit dem für die Formel $C_6H_3N_2O_2Cl_2$ berechneten Werth 211. Es liegen also in diesen Körpern intramolekulare Bisnitrosylverbindungen vor, eine neue Species dieser merkwürdigen Körperklasse:



Die wichtigste Eigenschaft dieser Substanz ist das Verhalten gegen erwärmte Lösungsmittel. Während die kalten, verdünnten oder gesättigten Lösungen des Körpers in Methylalkohol, Aceton, Eisessig farblos sind, nehmen diese Lösungen beim Erwärmen eine bei den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden intensive Blaufärbung an, welche beim Abkühlen wieder verschwindet. Es weist diese Erscheinung, welche beim Eisessig am deutlichsten ist, auf eine vorübergehende Aufspaltung der Bisnitrosylgruppe in die Nitrosogruppen hin, und wir sind aus den eingangs erwähnten Gründen der Meinung, dass der vorübergehend in Lösung befindliche Körper die Nitrosogruppen in der *cis*-Stellung enthält.

Die Substanz steht in ihren Eigenschaften gewissermaassen zwischen den bimolekularen Nitrosoverbindungen und den Bisnitrosylverbindungen, scheint uns aber den Letzteren verwandter zu sein.

In wässrigen Alkalien und Salzsäure ist die Substanz unlöslich und zeigt gegen diese Reagentien eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Von alkoholischem Ammoniak wird sie schwer angegriffen. Durch Eisessig-Salzsäure erfährt sie dagegen eine charakteristische Veränderung. Isolirt man nämlich die Bisnitrosylverbindung aus dem Gemisch, wie man es bei der Umlagerung der blauen Nitrosoverbindung erhält, nicht, sondern erhitzt das Ganze auf 50—100°, so ver-

schwindet die Bisnitrosylverbindung wieder. Nach dem Abkühlen scheiden sich aus der rothbraunen Flüssigkeit pfeilspitzförmige, distelartig vereinigte, farblose Krystallblättchen ab, welche sich als identisch erwiesen mit dem Monochlorhydrat des *p*-Diketohexamethylendioxims.

Das Letztere hatten wir zum Zweck der Identificirung aus der ätherischen Lösung des Oxims mit gasförmiger Salzsäure gefällt. Das Salz ist im Gegensatz zur Bisnitrosylverbindung in Wasser und Alkohol leicht löslich; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Silbernitratlösung eine starke Fällung von Chlorsilber.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass eine geringe Temperaturerhöhung das Bild der Umlagerung der blauen Nitrosoverbindungen mittels Eisessig-Salzsäure total verändern kann.

1.4-Dichlor-1.4-Dinitro-Cyclohexan.

Eine Lösung von 1 g Chlornitrosoverbindung in wenig Eisessig wurde mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure in Eisessig so lange versetzt und erwärmt, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit Wasser gefällt und mit Aether durchgeschüttelt, denselben nicht mehr blau färbte. Aus der nach beendeter Reaction erkalteten Lösung wurde die Nitroverbindung durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Dieselbe behielt trotz mehrfachen Umkrystallisirens aus Methylalkohol eine schwach grünliche Farbe. Ausbeute etwa der vierte Theil der Theorie.

0.1490 g Sbst.: 0.1610 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 0.1382 g AgCl. — 0.1422 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 767 mm).

C₆H₈N₂O₄Cl₂. Ber. C 29.63, H 3.29, N 11.52, Cl 29.22.

Gef. » 29.46, » 3.56, » 11.83, » 29.49.

Ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig etc. Kleine, schmale Prismen. Schmp. 178° unter Zersetzung. Natrium in alkoholischer Lösung reducirt zum Oxim.

Reaction von Chlor auf Benzaldoxim.

Leitet man unter beständigem Rühren einen schwachen Chlorstrom in die gut gekühlte Lösung des α - oder β -Benzaldoxims in der 65-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13, so scheiden sich alsbald blaue Tröpfchen ab, welche sehr schnell zu einer weichen, wachsartigen Masse erstarren. Die Substanz besitzt einen intensiv stechenden Geruch, ähnlich dem der übrigen Nitrosoverbindungen, und löst sich äusserst leicht mit blauer Farbe in Aether, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln. Die Haltbarkeit der Verbindung ist aber eine so geringe, dass selbst die Lösungen, in der Kältemischung stehend, spätestens nach 10—15 Minuten entfärbt sind.

Indessen ist es doch gelungen, die Substanz auf eine Thonplatte zu bringen und zu constatiren, dass sie, rasch auf einem Platinspatel

über die Flamme gehalten, zu einem intensiv dunkelblau gefärbten Oel schmilzt, welches sich momentan unter Entfärbung in das schon von Werner und Buss (l. c.) beschriebene Benzhydroximsäurechlorid verwandelt. Dieselbe Zersetzung findet auch auf der Thonplatte nach wenigen Secunden statt.

Dieser Umstand ermöglichte es uns nicht, eine zuverlässige Schmelzpunktbestimmung oder Analyse auszuführen. Indessen lässt es die Analogie der Bildungsweise und der Eigenschaften der Substanz mit dem gleich nachstehend zu beschreibenden Chlornitrosoäthan uns nicht zweifelhaft erscheinen, dass der Körper ein Chlornitrosobenzyl ist, von der Formel $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot NO$.

Die Liebermann'sche Reaction ergab das so erhaltene Product nicht.

Monochlornitrosoäthan.

5 g Acetaldoxim wurden unter guter Kühlung in 30 g verdünnter Salzsäure gelöst. In die durch eine Kältemischung gekühlte Lösung wurde ein ziemlich kräftiger Chlorstrom geleitet. Hierbei scheidet sich die Nitroverbindung in blauen Tröpfchen ab. Von dem Ende der Reaction überzeugt man sich durch Ausäthern einer Probe und weiteres Behandeln der wässrigen Lösung mit Chlor, wobei keine erneute Blaufärbung mehr eintreten darf. Sehr bald erstarren die blauen Tröpfchen zu einer weissen Krystallmasse, welche, nach der Filtration auf Thon getrocknet, sofort analysenrein ist.

Aus 5 g Acetaldoxim erhielten wir 1.8 g Nitroverbindung. Die relativ geringe Ausbeute an Nitroverbindung findet ihre Erklärung in einer Umlagerung, welche dieselbe partiell schon während ihrer Darstellung erfährt und welche weiter unten näher beschrieben werden wird.

Man kann aus Sparsamkeitsgründen zur Darstellung der Substanz auch folgendermaassen verfahren:

Eine Lösung von 160 g Hydroxylaminchlorhydrat in 250 g Wasser wurde vorsichtig mit einer Lösung von 63 g Aetznatron in 120 g Wasser versetzt, zu dem erkalteten Gemisch 120 g käuflicher Acetaldehyd gegeben und dann die so erhaltene Acetaldoximlösung mit concentrirter Salzsäure angesäuert. In diese Lösung wurde, wie oben geschildert, unter Kühlung Chlor eingeleitet, bis sich keine Nitroverbindung mehr abschied. Bei diesen Mengenverhältnissen war die Ausbeute an reiner Nitroverbindung 29 g.

Die Bildung der Nitroverbindung spielt sich in dem Sinne des folgenden Formelbildes ab:

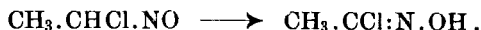


0.2002 g Sbst.: 0.1879 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 0.1845 g AgCl. — 0.1333 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 759 mm).

C₂H₄NOCl. Ber. C 25.67, H 4.28, N 14.97, Cl 37.96.

Gef. » 25.59, » 4.50, » 14.71, » 37.72.

Farblose, feine Blättchen; mit tiefblauer Farbe leicht löslich in Aether, Methylalkohol, Petroläther. Schmilzt bei 65° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die bald farblos wird und dann nicht mehr erstarrt. Höher siedende Lösungsmittel lösen zwar anfangs ebenfalls mit blauer Farbe, doch wird die Lösung ziemlich schnell farblos, indem dieselbe Umlagerung stattfindet, welche, wie oben erwähnt, die Ausbeute beeinträchtigt, und welche ganz analog ist der Verwandlung des entsprechenden Chlornitrosoderivates des Benzaldoxims. Das Chlornitrosoäthan verwandelt sich nämlich ebenfalls in das entsprechende Hydroximsäurechlorid:



Man sollte erwarten, dass das Chlor und die Nitrosogruppe dem secundären Wasserstoffatom saure Eigenschaften ertheilen. Indessen ist dies nicht der Fall, denn der Körper wird von kalter Natronlauge weder gelöst noch angegriffen, beim Erwärmen findet unter Gasentwicklung sehr heftige plötzliche Zersetzung statt. Mit wässrigem Ammoniak reagirt die Verbindung ziemlich stürmisch, indem ein Theil der weissen Krystalle zu einem blauen Oel schmilzt, das aber sehr bald verschwindet, und schliesslich entsteht eine klare Lösung von schwach blau-violetter Farbe. In alkoholischem Ammoniak löst sich die Chlornitrosoverbindung zunächst farblos auf, beim Erwärmen findet unter Aufsieden und Abscheidung von Chlorammonium eine ziemlich heftige Reaction statt. Die Liebermann'sche Reaction giebt der Körper nicht.

Durch Untersuchungen, welche später mitgetheilt werden sollen, ist festgestellt worden, dass auch diese Nitrosoverbindung zwei Molekulargewichte besitzt. Dasselbe wurde in Eisessig zu 93.2 statt 93.5 ermittelt. Bestimmungen in wasserfreier Blausäure bei möglichst niedriger Temperatur ergaben dagegen für die farblose, feste Form das doppelte Molekulargewicht; es wurde der Werth 197 statt 187 gefunden.

Acethydroximsäurechlorid.

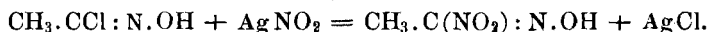
10 g der Chlornitrosoverbindung wurden in Aether gelöst und die Lösung bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen. Nach etwa 12 Stunden ist die anfangs tiefblaue Flüssigkeit farblos geworden, und die Umlagerung in das Hydroximsäurechlorid hat sich dann quantitativ vollzogen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Filtriren im Vacuum zuerst bei niedriger, zum Schluss auf 35—40° gesteigerter Badtemperatur bis zur völligen Vertreibung des Aethers eingedampft. In eine gut wirkende Kälte-

mischung gebracht, erstarrt die dickflüssige, syrupöse Masse nach einiger Zeit vollständig zu einem festen, rein weissen Krystallkuchen.

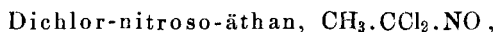
Erstarrungspunkt -3° nach starker Unterkühlung; in Wasser schwer, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich.

Schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur macht sich eine Salzsäureentwicklung bemerkbar, die sich bald unter erheblicher Erwärmung so steigert, dass Ströme dieser Säure entweichen. Dieselbe Erscheinung findet bei der Destillation im Vacuum statt; nur ein ganz geringer Bruchtheil der Substanz kann unzersetzt destillirt werden, die Hauptmasse wird bei dieser Operation unter heftiger Salzsäureentbindung zerstört. In den Zersetzungsproducten liess sich als Hauptbestandtheil salzsaures Acetaldoxim nachweisen.

Bei der ausserordentlichen Zersetzlichkeit konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden; jedoch lassen die Eigenschaften über die Natur der Verbindung keinen Zweifel. Mit Eisenchlorid tritt die für Hydroximsäuren charakteristische kirschrothe Farbe ein. Einwirkung von Silbernitrit führt zu Aethylnitrosäure. Die ätherische Lösung des Chlorids wurde mit überschüssigem Silbernitrit längere Zeit erwärmt. Nach dem Filtriren und Verdampfen des Aethers hinterbleibt die Aethylnitrosäure in grossen, lichtgelben Krystallen, die den richtigen Schmelzpunkt, 81° , zeigten:



Ein weiterer Beweis für die Hydroximsäurenatur ist die Verwandlung des Chlorids in das



durch Einwirkung von Chlor.

Das Acethydroximsäurechlorid wurde in der Kälte in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Einleiten von Chlor in die gut gekühlte Lösung scheidet sich das Dichlornitrosoäthan als tiefblau gefärbtes Oel ab, das sich allmählich zu Boden setzt. Nach beendigter Reaction wurde das Oel im Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit getrennt, einige Mal mit Wasser gewaschen, schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet und in eine gut gekühlte Vorlage im Vacuum destillirt. Die aus 10 g Monochlornitrosoäthan gewonnene Menge Hydroximsäurechlorid lieferte ungefähr die gleiche Menge der Dichlorverbindung.

0.1890 g Sbst.: 0.1272 g CO_2 , 0.0452 g H_2O . — 0.1668 g Sbst.: 14.8 ccm N (25° , 762 mm). — 0.1586 g Sbst.: 0.3598 AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{NOCl}_2$. Ber. C 18.75, H 2.35, N 10.97, Cl 55.47.

Gef. » 18.36, » 2.65, » 10.52, » 56.11.

Sehr flüchtig; zu Thränen reizender Geruch; Sdp. 68° (corr.) bei 763 mm; unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc.; spec. Gewicht bei $19^{\circ} = 1.2521$; Molekulargewicht in Benzol 127, statt 128.

Die beiden Chloratome sind auffallend fest gebunden, denn weder Natronlauge noch auch Silbernitrit üben die geringste Wirkung auf die Verbindung aus.

Wir möchten noch erwähnen, dass die Einwirkung von Chlor in salzsaurer Lösung bei den Oximen ziemlich allgemein im Sinne der vorstehenden Mittheilungen erfolgt, dass also auch diese Reaction in vielen Fällen zu Nitroverbindungen führt.

Molekulargewichtsbestimmungen mit wasserfreier Blausäure und Ermittlung der Constanten für wasserfreie Blausäure.

Die Schärfe des Beweises für die Allgemeinheit der Erscheinung der molekularen Dissociation bei den Nitroverbindungen litt bisher unter dem Uebelstand, dass jene Verwandlung meistens schon bei Temperaturen von wenig über 0° so rasch verläuft, dass sie mittels der Beckmann'schen Molekulargewichts-Bestimmungsmethode kaum nachweisbar war. Es war daher wünschenswerth, ein Lösungsmittel zu finden, welches gestattete, jene Methode bei so niedrigen Temperaturen anzuwenden, dass man die beiden Stadien der völligen Erhaltung der bimolekularen Form einerseits und des völligen Zerfalls in die monomolekulare Form andererseits mit Sicherheit studiren könnte. Ein Lösungsmittel, welches in hervorragender Weise dieser Aufgabe gerecht wurde, ist die wasserfreie Blausäure, welche bei -15° erstarrt.

Es war zum Zwecke solcher Bestimmungen die Ermittlung der Constanten für wasserfreie Blausäure für Gefrierpunkt-Erniedrigungsbestimmungen wünschenswerth.

Wir haben die Methode mit diesem für eine ausserordentlich grosse Anzahl von Substanzen brauchbaren Lösungsmittel bei dem Chlornitrosoäthan, welches sich in allen übrigen Lösungsmitteln in die monomolekulare Form verwandelt, mit so grossem Vortheil angewandt, dass wir beide in Betracht kommende Molekulargrössen ohne jede Schwierigkeit genau ermitteln konnten, nur durch entsprechende Abkühlung oder Erwärmung.

Es sei übrigens ausdrücklich erwähnt, dass wir jene Constante nur auf eine etwaige Genauigkeit von einer Einheit, wie man sie bei der Anwendung der gewöhnlichen Grösse des Beckmann-Apparates in diesem Falle erreicht, ermittelt haben.

Die Bestimmung der Constanten wurde mit einer ca. 1-procentigen Lösung von Pikrinsäure in wasserfreier Blausäure vorgenommen.

Eine Lösung, deren Procentgehalt 1.0332 betrug, ergab im Mittel eine Depression von 0.1° .

Das Molekulargewicht für Pikrinsäure = 229, in die Formel $m = \frac{p \cdot c}{d}$ eingesetzt, ergibt für die Constante den Werth $^{\circ}\text{C} = 22.2$.

Es wurde nun die Gefrierpunkts-Depression einer Lösung von Chlornitrosoäthan festgestellt. Eine in der Kälte hergestellte, völlig farblose Lösung der Substanz, deren Procentgehalt 1.0598 betrug, ergab im Mittel eine Depression von $\mathcal{A}_1 = 0.119$.

Erwärmt man nun die Lösung 5 Minuten mit der Hand, so wird sie blau und zeigt ungefähr die doppelte Depression, nämlich $\mathcal{A}_2 = 0.249$.

Dass der Werth für \mathcal{A}_2 etwas mehr als der doppelte von \mathcal{A}_1 ist, rührt offenbar vom Verdunsten der Blausäure beim Erwärmen mit der Hand her. Hierdurch wird die Lösung concentrirter und in Folge dessen die Depression grösser. Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich mit der oben bestimmten Constanten 22.2 nach \mathcal{A}_1 auf 197 (berechnet 187 für das doppelte Molekül), nach \mathcal{A}_2 auf 94.9 (berechnet 93.5 für das einfache Molekül).

Die Molekulargewichte als bekannt eingesetzt, berechnet sich für die Constante der Werth

$$\text{nach } \mathcal{A}_1 \text{ C} = 21, \text{ nach } \mathcal{A}_2 \text{ C} = 21.9.$$

Als approximativer Werth der Depressionsconstanten für wasserfreie Blausäure ist also das Mittel der drei gefundenen Werthe $\text{C} = 21.7$ zu bezeichnen.

524. Julius Schmidt und Adolf Kämpf: Ueber Nitro- derivate des Phenanthrenchinons und Hydrophenanthrenchinons. (Studien in der Phenanthrenreihe. IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. August 1902.)

Von G. A. Schmidt¹⁾ sind drei verschiedene Nitrophenanthrenchinone beschrieben worden. Es schien von vornherein sehr zweifelhaft, ob die als solche angesehenen Producte rein waren.

Aus dem sogen. γ -Nitrophenanthren, das neuerdings von Jul. Schmidt²⁾ als 3-Nitrophenanthren charakterisirt worden ist, soll nach Angaben von G. A. Schmidt durch Oxydation ein Chinon vom Schmp. 263° entstehen, welches nunmehr also als 3-Nitrophenanthrenchinon anzusprechen gewesen wäre. Andererseits haben Schwabacher und A. Werner³⁾ durch eine Reaction, welche keine Rückschlüsse

¹⁾ Diese Berichte 12, 1156 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3531 [1901].

³⁾ Schwabacher, Inaug.-Diss. Zürich und Ann. d. Chem. 321, 337 [1902]. In der letztgenannten Abhandlung, S. 335, zweifelt A. Werner Angaben von G. A. Schmidt an, und citirt ihn wiederholt unter Weglassung des Vornamens. Aus naheliegenden Gründen mache ich darauf aufmerksam, dass es bei derartigen Citaten angebracht erscheint, den Vornamen oder wenigsten den Anfangsbuchstaben vom Vornamen des Autors beizufügen.

J. Schmidt.