

Zersetzung schmelzen. Chromsäure in Eisessig verändert den Körper auch bei längerem Kochen nicht. Giebt man zu der heissen Eisessiglösung eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure, so tritt alsbald Reaction ein; auf Zusatz von Wasser bleibt die Lösung klar; die so entstehende Base konnte wegen Mangel an Substanz nicht isolirt werden.

Beim Ausfällen des Reductionsgemisches mit Wasser fällt der oben beschriebene, polymere Körper in gelben Flocken aus. Zersetzungspunkt gegen  $92^{\circ}$ . Beim Kochen mit Alkalien und mit Säuren wird Ammoniak abgespalten; mit Amylnitrit und Salzsäure reagirt die Verbindung nicht; mit Essigsäureanhydrid entstand ein ebenfalls harzartiges Product. Dieselben Reactionsproducte bilden sich auch mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig in methylalkoholischer Lösung, das erste in noch geringerer Ausbeute, das zweite in reinerem Zustand.

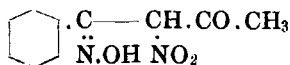
514. [Heinrich Wieland: Ueber die Bildung eines 1.2-Dioxims durch Anlagerung von  $N_2O_3$  an die Kohlenstoffdoppelbindung. [Mitth. a. d. chem. Laborat. d. königl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. August 1903)

Die Addition der höheren Stickstoffoxyde an die Aethylenbindung erfolgt bekanntlich derart, dass die freien Radicale  $\cdot NO_2$  und  $\cdot NO$ , die durch Spaltung von  $N_2O_4$  bzw.  $N_2O_3$  entstehen, in verschiedenartiger Weise an die Kohlenstoffatome der Doppelbindung treten unter Bildung gesättigter Verbindungen. So führt die Anlagerung von Stickstofftetroxyd je nach dem Charakter des ungesättigten, organischen Körpers zu Nitro-  $\geq C \cdot NO_2$  oder Nitrit-Verbindungen  $\geq C \cdot O \cdot NO$ , auf Grund verschiedener möglicher Combinationen, deren Realisirung für die einzelnen Fälle hier zu besprechen nicht der Ort ist. Stickstofftrioxyd addirt sich in Form seiner Componenten  $\cdot NO_2$  und  $\cdot NO$ , und zwar bindet sich im allgemeinen die  $NO_2$ -Gruppe bei aliphatischen Verbindungen als Nitritrest  $\geq C \cdot O \cdot NO$ , bei gemischt-aromatischen als echte Nitrogruppe  $\geq C \cdot NO_2$ <sup>1)</sup>; die Nitrosogruppe zeigt bei diesen Additionen die ausgesprochene Tendenz, sich zu polymerisiren und Producte von der Art der sogen. Bisnitroverbindungen  $\begin{matrix} \geq C \\ \geq C \end{matrix} (N_2O_2)$  zu erzeugen. Diese Tendenz schwächt sich bei Olefinen mit stark negativem Nachbarcomplex soweit ab, dass z. B. Verbin-

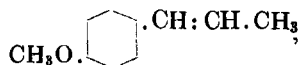
<sup>1)</sup> Vergl. H. Wieland, Ann. d. Chem. 328, 154.

dungen von der Natur des Benzalacetons,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ , mit den anorganischen Radicalen in directer Reaction zu Nitrooximen führen, in dem angezogenen Fall zum Oxim des Benzalnitroacetons,



Dabei richtet sich, wie leicht einzusehen, die secundäre Nitrosogruppe  $\cdot\overset{\text{C}}{\text{H}} \cdot \text{NO}$  zur Oximgruppe  $\cdot\overset{\text{C}}{\text{N}} \cdot \text{OH}$  auf. Für die letzte Möglichkeit derartiger Additionen, die Anlagerung zweier Nitrosogruppen, ist bisher kein Fall bekannt geworden.

Als in der Absicht, die Constitution der gemischt-aromatischen »Nitrosite« an verschiedenen Beispielen festzulegen, die von Tönnies<sup>1)</sup> aufgefundenen Einwirkungsproducte von  $N_2O_3$  auf Anethol,



einer erneuten Bearbeitung unterzogen wurden, stiess ich nun, unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, auf einen Körper, dessen Entstehung den anderen auf diesem Gebiet thätigen Chemikern entgangen zu sein scheint. Giebt man nämlich, ohne stark zu kühlen, zu einem Gemisch von Eisessig und Anethol concentrirte Natriumnitritlösung und hält die Reactionstemperatur auf  $50 - 60^\circ$ , so erhält man neben

dem Glyoximperoxyd,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{C}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{CH}_3$ , über dessen Bildung

an anderer Stelle berichtet werden wird, das *amphi*-Dioxim des Methyl-anisyl-*o*-diketons,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{HO}) \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \text{HO} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{CH}_3$ . Man saugt

von dem nach kurzem Stehen in langen Nadeln auskrystallisirten Peroxyd ab und gewinnt nach einiger Zeit aus dem Filtrat das Dioxim in gelblichen Krusten, die mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Schöne, fast farblose Nadeln vom Schmp.  $206^\circ$  (u. Zersetz.).

0.1482 g Sbst.: 0.3130 g  $CO_2$ , 0.0784 g  $H_2O$ . — 0.1188 g Sbst.: 14.4 ccm N ( $18^\circ$ , 721 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 57.60, » 5.88, » 13.27.

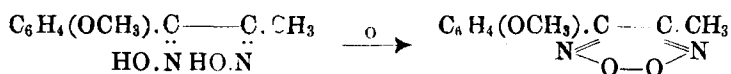
Dieses Dioxim ist von Böris<sup>2)</sup> durch Umlagerung aus seiner Synform  $\cdot\overset{\text{C}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot$  bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt  $\overset{\text{C}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \text{OH} \text{HO} \cdot \overset{\text{C}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}$

gewonnen und genauer untersucht worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1845 [1880]; 20, 2982 [1887].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 23, II 165 u. f.; vergl. auch diese Berichte 26, Ref. 891.

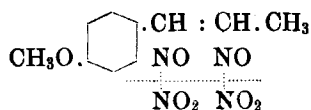
Die Eigenschaften meines Präparates deckten sich vollkommen mit den Angaben des genannten Autors: Mit Essigsäureanhydrid wurde ein Diacetat vom Schmp. 104° erhalten, das in schneeweissen Nadeln aus Alkohol krystallisirte; durch Ferricyanokalium wurde der Körper zu dem entsprechenden Peroxyd oxydirt:



und dieses durch Schmelzpunkt (97°) und Vergleich mit einem Originalpräparat identificirt.

Schliesslich wurde durch halbstündiges Kochen mit 25-procentiger Schwefelsäure ein Molekül Hydroxylamin abgespalten und so das eine der beiden möglichen Isonitrosoketone, wahrscheinlich das von der Form  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3).\text{CO}.\text{C}(\text{:N}.\text{OH}).\text{CH}_3$  dargestellt. Diese noch unbekannte Verbindung krystallisirt aus Benzol in prächtigen, zugespitzten, glänzenden Tafeln vom Schmp. 128°; sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder in haarfeinen Nadelchen gefällt. Durch Kochen mit stärkerer Säure wird auch die zweite Oximgruppe abgespalten; dabei entsteht ein wasserdampfflüchtiger Körper, wohl das *o*-Diketon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3).\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}_3$ , das indessen nicht gefasst wurde; das zugleich entstandene Hydroxylamin wurde in der üblichen Weise nachgewiesen.

Die Entstehung des beschriebenen Dioxims aus Anethol und nascenter salpetriger Säure lässt sich kaum anders erklären, als durch die Annahme, dass sich zwei Moleküle  $\text{N}_2\text{O}_3$  unter Abstossung ihrer  $\text{NO}_2$ -Gruppen mit je einem Nitrosoest an die Doppelbildung addirt haben:



Mit der Aufrichtung der beiden Wasserstoffatome unter Bildung der beiden Oximgruppen scheint dann die Umlagerung in die gegen die höheren Stickstoffoxyde beständige Amphiform verbunden zu sein.

Es mag hier noch kurz angeführt werden, dass es gelang, das aus Anethol und Natriumnitrit-Eisessig in der Kälte entstehende sog. Anetholnitrosit, das schon Tönnies in Händen gehabt hat, durch Alkalien glatt in untersalpetrigrs saures Salz und das noch nicht bekannte  $\beta$ -Nitroanethol zu zerlegen, und jenen Körper dem entsprechenden

