Mittheilungen aus dem chemischen Institut
der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Constitution der Nitrimine und Einwirkung von
Phenylisocyanat auf Methylnitramin;

von *Roland Scholl*.

(Eingelaufen am 12. December 1905.)

I. Die Constitution der Nitrimine;

von *Roland Scholl*.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Stickstofftetroxyd auf gewisse Ketoxime, namentlich der Kampherreihe, entstehen bekanntlich unter Ersetzung von NOH durch N_2O_2 Verbindungen, die als eine besondere Art secundärer Nitramine betrachtet und als Nitrimine bezeichnet worden sind, z. B. aus Kampheroxim das Kamphernitrimin von der Constitution¹⁾

Gegen diese Auffassung wenden sich neuerdings wieder Angelucci²⁾, sowie Angeli und Castellana³⁾, die letztgenannten unter besonderem Hinweis auf die von ihnen beobachtete, mit der Nitriminformel angeblich nicht vereinbare Entstehung von Kampheroxim einerseits, Stickstoff, Kamphen und Kamphanazin anderseits bei der (sauren) Reduction des

¹⁾ Vergl. R. Scholl, diese Annalen **338**, 1 (1905).

²⁾ Diese Annalen **341**, 172 (1905) und Gazz. chim. ital. **35**, II, 398 (1905). Auch gegenüber diesen neuen Darlegungen von Angelucci, die seiner Ansicht nach „weder die Gesetze der Chemie noch die der Logik verletzen“, liegt für mich keine Veranlassung vor, den früher (diese Annalen **338**, 2, Fussnote 3 [1905]) von mir bezeichneten Standpunkt zu verlassen.

³⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei **14**, 669 (1905); Chem. Centralbl. 1905, II, 623.

Kamphernitrimins („Pernitrosokamphers“). Angeli und Castellana nehmen in den fraglichen Verbindungen eine besondere Atomgruppierung, die „Pernitrosogruppe“

an, welche seinerzeit von Born und mir zum ersten Male erwähnt⁴⁾, aber aus unseren Betrachtungen sofort wieder ausgeschieden worden war.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass diese neuen Einwände nicht stichhaltig sind und im Zusammenhange damit mögen zum Zwecke eines allgemeinen Ueberblicks die für die Constitutionsfrage der Nitrimine in Betracht kommenden That-sachen zusammengestellt werden. Dieselben sprechen in ihrer Gesamtheit so überzeugend für die Zugehörigkeit der Verbindungen zur Klasse der Nitramine und für die Nitriminstructur im Besonderen, dass die über den Bildungsmechanismus der Nitrimine noch bestehende Unsicherheit⁵⁾ dagegen nicht in's Gewicht fallen kann. Diese für die Constitutionsfrage wichtigen That-sachen sind folgende:

1) Die Nitrimine zeigen gegen Alkalien kein übereinstimmendes Verhalten. Pinakolinnitrimin scheint gegen Alkalien, abgesehen von der Salzbildung, recht beständig zu sein. Kamphernitrimin⁶⁾ und Feuchonnitrimin⁷⁾ werden durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von NO₂ in Imine verwandelt, Mesitylnitrimin zerfällt mit Kalilauge in Mesityloxim und salpetrige Säure⁸⁾. Während sich die Iminspaltung mit der Nitriminformel als normale Verseifung eines Säureamids dar-

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1362 (1895).

⁵⁾ Scholl, diese Annalen **338**, 11 (1905); Angeli und Castellana a. a. O.

⁶⁾ Mahla und Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2811 (1896).

⁷⁾ Ebenda 2818.

⁸⁾ Harries, diese Annalen **319**, 232 (1901); vergl. Scholl, diese Annalen **338**, 2 (1905).

stellt, scheint die Oximsplaltung dieser Formel zunächst zu widersprechen. Sie verliert aber ihr ungewöhnliches Ansehen, sobald man das Verhalten der secundären Nitramine⁹⁾ damit vergleicht. Dimethylnitramin giebt, mit Alkalilauge zersetzt, nur etwa 1 pC. des bei „normaler“ Verseifung zu erwartenden Dimethylamins¹⁰⁾, der Hauptsache nach aber Monomethylamin, Formaldehyd und salpetrige Säure. Diese Hauptspaltung erinnert so sehr an den Zerfall der β -Dialkylhydroxylamine, z. B. des β -Diäthylhydroxylamins in Aethylamin und Acetaldehyd¹¹⁾, dass man wohl annehmen darf, das Dimethylnitramin zerfalle zunächst in salpetrige Säure und β -Dimethylhydroxylamin,

und das β -Dimethylhydroxylamin dann weiter in Methylamin und Formaldehyd,

Die Nitrimine verhalten sich demnach gegenüber Alkalien so zu sagen normal, d. h. in derselben Weise wie die secundären Nitramine, indem sie entweder in Imin und Salpetersäure gespalten werden, wie Dimethylnitramin wenn auch nur in kleinem Betrage in Dimethylamin, oder indem sie in

⁹⁾ van Erp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 474 (1896); Umbgrove und Franchimont, Rec. trav. chim. **17**, 270 (1898).

¹⁰⁾ van Erp, Rec. trav. chim. **14**, 327 (1895).

¹¹⁾ Dunstan und Goulding, Proc. chem. Soc. **15**, 58 (1899).

¹²⁾ Diese Spaltung der β -Dialkylhydroxylamine verläuft offenbar über das hypothetische Alkylenalkylimid als Zwischenproduct:

und entspricht vollkommen der Spaltung der β -Monalkylhydroxylamine in Aldehyde oder Ketone und Ammoniak. (Kjellin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1891 [1897]; Scholl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 864 [1961].) Man vergleiche damit die wenig einleuchtende Erklärung von Franchimont und van Erp (Rec. trav. chim. **14**, 235 [1896].)

salpetrige Säure und Oxime zerfallen, wie Dimethylnitramin in der Hauptreaction in salpetrige Säure und β -Dimethylhydroxylamin.

2) Nitrimine sind Pseudosäuren wie die Alkylnitramine und werden wie die letzteren durch alkalische Mittel in echte, nur in der Salzform beständige Säuren, die *aci-Nitrimine*¹³⁾, verwandelt, die, aus den Salzen in Freiheit gesetzt, leicht wieder in die Nitrimine übergehen¹⁴⁾. Wie die Alkylnitramine liefern sie — Beispiel ist Pinakolinnitrimin — beim Behandeln ihrer Salze mit Halogenalkylen zwei isomere Reihen von Alkylderivaten, die aus der Natur ihrer Spaltproducte als N- und O-Alkylderivate erkannt worden sind¹⁵⁾.

Diese Thatsachen, mit denen die Pernitrosoformel schlechterdings nicht in Einklang zu bringen ist, wollen Angeli und Castellana nicht als Beweismittel für die Nitriminformel gelten lassen Angesichts der Umlagerungen, die sie im Verein mit Angelico¹⁶⁾ am Monochlorkamphernitrimin („Chlorpernitrosokampher“) beobachtet haben (vergl. Punkt 6, unten). Demgegenüber ist festzustellen, dass das Pinakolinnitrimin, um dessen Alkylderivate es sich handelt, Umlagerungen wie das Monochlorkamphernitrimin, die ganz vereinzelt dastehen und unter ganz anderen Bedingungen als denen der Alkylierung vor sich gehen, auch nicht andeutungsweise hat erkennen lassen. Es liegt somit nicht die geringste Veranlassung vor, an der Einfachheit der Beziehungen der unter üblichen Bedingungen erhaltenen beiden Reihen von Alkylderivaten zur Muttersubstanz zu zweifeln.

¹³⁾ Diese Bezeichnung setze ich unter Benützung des zweckmässigen Vorschlages von Hantzsch (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 998 [1905]) an Stelle der früher von mir gebrauchten Bezeichnung „Nitriminsäuren“.

¹⁴⁾ Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 260 ff. (1902); Scholl, diese Annalen **338**, 7, 23 (1905).

¹⁵⁾ Scholl, Weil und Holdermann, diese Annalen **338**, 28 (1905).

¹⁶⁾ Scholl, diese Annalen **338**, 3, Fussnote 9.

3) Durch Reduktionsmittel wurden die Nitrimine im Allgemeinen leicht unter Abspaltung eines Atoms Stickstoff zersetzt. In besonders günstigen Fällen lassen sie sich aber, wie die Nitramine, zu Hydrazinderivaten reduciren¹⁷⁾.

4) Sämmtliche Nitrimine, die in dieser Hinsicht geprüft worden sind, zeigen die Thiele-Lachmann'sche Nitraminreaction. Ausser am Pinakolinnitrimin und Kamphernitrimin¹⁸⁾ ist sie von mir neuerdings auch am Menthonnitrimin, Santoninnitrimin und Mesitylnitrimin festgestellt worden. Am Santoninnitrimin beobachtet man nur geringe, am Mesitylnitrimin nur minimale Entwicklung von Stickoxydul, in beiden Fällen aber starke Bildung von Salpetersäure.

5) Die meisten Nitramine¹⁹⁾ zeigen bekanntlich die Liebermann'sche Reaction, das Methylnitramin, wie ich mich selbst überzeugt habe, mit aller Schärfe. Von den von mir seinerzeit geprüften Nitriminen, Pinakolinnitrimin, Santoninnitrimin, Menthonnitrimin und Mesitylnitrimin hat keines in Bezug auf diese Reaction versagt, am deutlichsten zeigt sie Mesitylnitrimin.

Angeli und Rimini²⁰⁾ hatten seinerzeit angegeben, dass die Reaction beim Kamphernitrimin ausbleibe, Mahla und Tiemann²¹⁾ hatten dem widersprochen. Angeli und Castellana (a. a. O.) bestreiten ihr Eintreten neuerdings wieder und erklären unter gleichzeitigem Hinweis auf eine angeblich von mir aufgestellte Behauptung, wonach Kamphernitrimin die Reaction in vollkommener Weise zeige, dass nur ein oberflächlicher Beobachter die auftretende flüchtige, bläu-

¹⁷⁾ Harries, diese Annalen **319**, 233 (1901); vergl. auch Scholl, diese Annalen **338**, 29 (1905).

¹⁸⁾ Scholl, diese Annalen **338**, 22 (1905).

¹⁹⁾ Bamberger und Landsteiner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 490 (1893); Franchimont und van Erp, ebenda **29**, Refer. 95 (1896).

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1077 (1895).

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2810 (1896).

liche Farbenerscheinung mit der Liebermann'schen Reaction verwechseln könne.

Darauf habe ich zu erwidern zunächst, dass ich die mir in den Mund gelegte Behauptung gar nicht ausgesprochen, vielmehr gesagt habe, „*Pinakolinnitrimin zeigt die Thiele-Lachmann'sche Nitraminreaction — wie übrigens nach unseren Feststellungen im Gegensatze zu Angeli und Rimini auch das Kamphernitrimin — und in vollkommener Weise die Liebermann'sche Reaction*“. Irriger Weise beziehen Angeli und Castellana die letzte Bemerkung auf das Kamphernitrimin.

Natürlich habe ich nach Erscheinen der Ausführungen von Angeli und Castellana die bestrittene Beobachtung von Mahla und Tiemann selbst nachgeprüft und bin sehr erstaunt gewesen zu beobachten, dass das Kamphernitrimin sich unter den Bedingungen der Liebermann'schen Reaction in folgender sehr merkwürdigen Weise verhält. Löst man in einem Tropfen englischer Schwefelsäure etwa ein gleiches Volumen reines Phenol und bringt in diese Lösung etwa eine dem Phenol gleiche Menge Kamphernitrimin, so färbt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit purpurroth. Verdünnt man nun mit Wasser und übersättigt rasch mit starker Kalilauge, so erhält man eine tiefblaue bis grüne Flüssigkeit, die sich alsbald wieder entfärbt, indem der Farbstoff — vielleicht durch ein öliges Nebenproduct — aus der wässrigen Lösung ausgeschieden wird. Durch Alkoholzusatz wird er aber sofort wieder in Lösung gebracht und die Färbung wieder hergestellt. Dass die Reaction als Liebermann'sche zu bezeichnen sei, will ich, obwohl sie bei Abwesenheit von Phenol nicht eintritt, nicht mit Bestimmtheit behaupten²²⁾.

²²⁾ Angeli und Castellana haben mir ferner zum Vorwurf gemacht, dass ich die Liebermann'sche Reaction statt mit reinem, mit durch wenig Wasser verflüssigtem Phenol angestellt habe, ein „*Kunstgriff*“, der in diesem Falle nicht erlaubt sei wegen der beim Vermischen des verflüssigten Phenols mit der concentrirten

6) Speziell an die aromatischen Nitramine und zwar an die Kernwanderung der stickstoffgebundenen Nitrogruppen erinnert der merkwürdige von Angeli, Angelico und Castellana²³⁾ beobachtete Uebergang des Chlorkamphernitrimins („Chlorpernitrosokamphers“) in den „Pseudochlorpernitrosokampher“, der weiterhin durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Chlornitrokampher verwandelt wird, und nach meinem Dafürhalten nichts anderes ist als Chlornitrokampherimin²⁴⁾:

Entsprechende Umlagerungen zeigen allerdings auch einige Nitrosohydroxylamine, wodurch nach Angeli und Castellana

Schwefelsäure eintretenden Erwärmung. Diese Einschränkung der Versuchsbedingungen der Liebermann'schen Reaction aus der Literatur zu rechtfertigen, dürfte Angeli und Castellana nur schwer gelingen. Liebermann selbst hat diesen „Kunstgriff“ angewandt und lässt die Reaction unter lebhafter Erwärmung sich vollziehen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 248 [1874]. Vergl. ferner J. Schmidt, „Die Nitrosoverbindungen“ in Ahrens' Sammlung chem. und chem.-techn. Vortr., Bd. VIII, 11. Heft, 25 [1903] und H. Meyer, Analyse und Constitutionsbestimmung organischer Verbindungen, Berlin 1903, Seite 304). Ich habe mich denn auch überzeugt, dass die genannten Nitrimine die Liebermann'sche Reaction ebensowohl mit reinem wie mit verflüssigtem Phenol zeigen, in letzterem Falle allerdings, wie von mir schon an früherer Stelle angegeben, in deutlicherer Weise.

²³⁾ Rendiconti della R. Accad. dei Lincei Roma **12**, I, 428 (1903); Chem. Centralbl. 1903, II, 373.

²⁴⁾ Vergl. Scholl, diese Annalen **338**, 3, Fussnote 9 (1905). Dieser Ansicht gegenüber beharren Angelo und Castellana bei ihrer früheren, mit Angelico vertretenen Auffassung, dass dieser schwach basischen Verbindung die Formel

die besondere Analogie des vorliegenden Falles mit den Nitraminen hinfällig werde. Aber Nitrosohydroxylamine sind bekanntlich keine Pseudosäuren²⁵⁾ und liefern nur *eine* Reihe und zwar von O-Alkylderivaten²⁶⁾, ihre Constitution ist somit für die der Nitrimine nicht von Belang.

7) Im Besonderen dafür, dass die Verbindungen nicht Enylnitramine (I), sondern Nitrimine (II) sind,

sprechen die folgenden Gründe. Entgegen den primären Nitraminen reagieren sie nicht mit Diazomethan, desgleichen nicht, im Gegensatz zum Methylnitramin, mit Phenylisocyanat²⁷⁾, sie

zukomme, und verweisen auf ihre früher mitgetheilten Beobachtungen, wonach sie weder mit Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und salpetriger Säure, mit welcher letzterer anscheinend ein Nitrit entstehe, noch mit Phenylisocyanat reagirt. Angeli und Castellana haben anscheinend übersehen, dass solch schwache Basen, wie ihr „Pseudochlorpernitrosokampher“, dessen salzsaures Salz durch Wasser unter Ausscheidung der freien Base hydrolysiert wird, namentlich beim Vorhandensein orthoständiger Nitrogruppen sich im Allgemeinen weder acylieren (vergl. Hinsberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2962 [1890]; **33**, 3526 [1900]; Paal und Kromschröder, Journ. f. prakt. Chem. [2] **54**, 265 [1896]; Paal und Benker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1251 [1899]; Paal und Härtel, ebenda **32**, 2057 [1899]; Scholl, ebenda **36**, 3423 [1903]) noch nitrosiren lassen (vergl. E. Fischer, ebenda **9**, 114 [1876] und mit Phenylisocyanat nur schwierig reagieren. Im Uebrigen möge zur weiteren Bekräftigung meiner Auffassung darauf hingewiesen sein, dass der „Pseudochlorpernitrosokampher“ auch sonst, z. B. in seiner Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen an das Kampherimin (Mahla und Tie mann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2809 [1896]) erinnert.

²⁵⁾ Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 258 (1902).

²⁶⁾ Bamberger und Ekecrantz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2412; **30**, 373; Bamberger, ebenda **31**, 574.

²⁷⁾ Scholl, diese Annalen **338**, 6, 7, 23, 24; vergl. auch den zweiten Theil dieser Mittheilung „über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylnitramin“.

enthalten also aller Wahrscheinlichkeit nach keinen stickstoffgebundenen Wasserstoff, reagiren also wohl auch in Folge des dadurch bedingten Fehlens der Aethylenbindung nicht mit sodaalkalischem Permanganat²⁸⁾. Ihre Auffassung als Nitrimine entspricht ferner der mit anderen Formeln schwer zu vereinbarenden Thatsache, dass Kamphernitrimin bei der Reduction unter anderen Producten *Kampherimin* liefert²⁹⁾, sie entspricht ferner der Leichteretzbarkeit von :N₂O₂ durch :NH oder :NR bei der Einwirkung von Ammoniak³⁰⁾ oder von Ammoniakderivaten, NH₂R, wie Hydrazin³¹⁾, Semicarbazid³²⁾, Hydroxylamin³³⁾, wobei nach der Gleichung

offenbar als Zwischenproduct Nitramid auftritt, das in der alkalischen Flüssigkeit entsprechend den Angaben von Thiele und Lachmann³⁴⁾ sofort in Stickoxydul und Wasser zerfällt.

8) Angeli und Castellana haben nun, wie Eingangs erwähnt, als Beweismittel gegen die Nitriminformel und für die Pernitrosoformel ins Feld geführt die Entstehung von Camphanazin C₁₀H₁₆:N.N:C₁₀H₁₆ neben Stickstoff, Camphen, Kampheroxim und anderen Producten bei der Reduction des Kamphernitrimins. Sie weisen mit Recht darauf hin, dass der Ueber-

²⁸⁾ Scholl, diese Annalen **338**, 5, 23.

²⁹⁾ Mahla und Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2815 (1896).

³⁰⁾ Ebenda Seite 2811; Angeli, Angelico und Castellana, Chem. Centralbl. 1903, II, 373; Mahla, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3777 (1901).

³¹⁾ Francesconi und Angelucci, Gazz. chim. **31**, II, 302 (1901).

³²⁾ Rimini, Gazz. chim. **30**, I, 600 (1900); Francesconi und Angelucci, Gazz. chim. **31**, II, 302 (1901).

³³⁾ Scholl und Born, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1365 (1895); Rimini, Gazz. chim. **30**, I, 600 (1900); Angelico und Montalbano, Gazz. chim. **30**, II, 283 (1900); Angeli, Angelico und Castellana, Chem. Centralbl. 1903, II, 373; Mahla, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3777 (1901).

³⁴⁾ Diese Annalen **288**, 299 (1895).

gang des Kamphernitrimins in die drei erstgenannten Producte sehr an das Verhalten der aliphatischen Diazoverbindungen erinnere, welche unter Verlust ihres Gesamtstickstoffs in ungesättigte Verbindungen:

oder nur der Hälfte desselben in Azine überzugehen vermögen:

Es sei daher mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass auch die Reduction des Kamphernitrimins über eine solche Diazoverbindung von der Constitution

als Zwischenproduct verlaufe.

Diese Hypothese hat in der That so viel Bestechendes, dass man keinen Anstand zu nehmen braucht, sie anzunehmen. Dass aber aus ihr weiterhin für das Kamphernitrimin die Per-nitrosoformel

abzuleiten sei, deren charakteristische Gruppe noch niemals in einer Verbindung nachgewiesen worden ist, ist eine durch nichts begründete Schlussfolgerung. Viel einfacher und natürlicher ist die Annahme, dass die hypothetische Diazoverbindung, bezw. die darin enthaltene Diazogruppirung

aus der Nitrimingruppe $>\text{C:N.NO}_2$ entstanden sei. Haben doch bekanntlich Thiele und Meyer³⁵⁾ das Methylnitramin

³⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 961 (1896).

zu Diazomethan reducirt, ein Vorgang, der vielleicht in folgende Phasen aufzulösen ist:

Nichts liegt hiernach näher als die Annahme, dass die Nitrimine, als eine besondere Art secundärer Nitramine, bei der Reduction ein ähnliches Verhalten zeigen, indem sie gleichfalls zunächst in Nitrosamine übergehen:

Die Entstehung von Stickstoff, Kampher und Camphanazin ist also nicht nur kein Beweismittel gegen die Nitriminformel, sondern kann sogar als eine ihrer besten Stützen betrachtet werden.

Wie verhält es sich nun mit der Entstehung des Kampheroxims bei der sauren Reduction des Kamphernitrimins? Die Entstehung von Pinakolinoxim bei der neutralen Reduction des Pinakolinnitrimins habe ich seinerzeit durch die Annahme zu erklären versucht, dass in einer ersten Phase freies Hydroxylamin und Pinakolin oder *Pinakolinimin* entstünden, aus deren gegenseitiger Einwirkung dann das Pinakolinoxim hervorgehe. Die Anwendung dieses Erklärungsversuches auf die Entstehung von Kampheroxim bei der in mineral-saurer Lösung ausgeführten Reduction des Kamphernitrimins halten Angeli und Castellana für unstatthaft, weil die Bildungsgeschwindigkeit des Kampheroxims aus Kampher und Hydroxylamin bei Gegenwart einer starken Säure sehr gering sei. Dass aber ihr Kampheroxim auch aus Hydroxylamin und *Kampherimin* entstanden sein könnte, das dem *Pinakolinimin* als zweitem von mir gemuthmassten Zwischenproducte entspräche, haben die genannten Autoren nicht in Betracht gezogen, obwohl Kampherimin thatsächlich bei der Reduction von Kamphernitrimin erhalten werden kann³⁶⁾ und, wie gleichfalls feststeht, mit Hydroxylamin auch

³⁶⁾ Mahla und Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2815 (1896).

in Mineralsaurer Lösung in Kampheroxim übergeht³⁷⁾. Auch haben sie keine Angaben über die *Menge* des erhaltenen Kampheroxims gemacht.

Aber zugegeben, dass meine Erklärung nach den Versuchen von Angeli und Castellana nicht mehr haltbar und deren Auffassung des Kampheroxims als eines einfachen Abbauproductes die richtige sei, so wäre damit kein Beweismittel gegen die Nitriminformel gegeben. Denn die Forderung von Angeli und Castellana, dass die Atomgruppierung C—N—O des Kampheroxims schon im Kamphernitrimin vorgebildet sein müsse, ist nicht zu rechtfertigen. Diese Gruppierung ist auch in dem oben angenommenen Zwischenproducte mit der Anordnung

enthalten, so dass zur Erklärung der Entstehung des Oxims keine neue Annahme nöthig wäre. Immerhin möge darauf hingewiesen sein, dass die Reduction des Kamphernitrimins zum Camphanazin, statt wie oben angenommen, auch durch folgende Zwischenphasen verlaufen könnte:

unter denen gleichfalls die Gruppierung C—N—O enthalten ist.

9) Auch gegen die von mir befürwortete frühere Hantzschsche cyclische Formulirung (I) der aci-Nitramine und aci-Nitrimine gegenüber der mit doppelt gebundenem Sauerstoff (II)

haben Angeli und Castellana Bedenken vorgebracht. Mit demselben Rechte, so meinen sie, könne man für die Nitroso-

³⁷⁾ Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1080 (1895).

hydroxylamine in der salzbildenden, besser gesagt esterbildenden Form³⁸⁾ die cyklische Formulierung annehmen

womit also ein und dieselbe Structurformel für zwei wesentlich von einander verschiedene Klassen von Verbindungen angenommen wäre. Aber es ist doch klar, dass eine vorhandene Neigung zum Ringschluss nach den Formulierungen:

durch die mit den beiden Stickstoffen verbundenen Radicale R¹ und R² wesentlich mit bedingt sein muss, also auch die Annahme gerechtfertigt ist, dass bei einem Austausche der Radicale, wie ihn rein schematisch der Uebergang vom aci-Phenyl-nitramin zum aci-Nitrosophenylhydroxylamin in sich begreift:

diese Neigung völlig verschwinden kann. Für die Annahme der cyklischen Formulierung der aci-Nitrosohydroxylamine haben Angeli und Castellana keinen einzigen Anhaltspunkt vorgebracht. Dagegen habe ich (a. a. O.) diese Formulierung für die aci-Nitramine und aci-Nitrimine in ausführlicher und doppelter Weise begründet, worauf ich an dieser Stelle nicht nochmals einzutreten gedenke.

³⁸⁾ Bamberger und Ekecrantz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2412; **30**, 373; Bamberger, ebenda **31**, 576.