

derivaten eintritt, so ist es wohl am unwahrscheinlichsten, dass dies bei der Reduction erfolgt, denn Pinoldibromid verhält sich bei der Reduction normal¹¹⁾. Man hat vielmehr anzunehmen, dass eine Atomumlagerung¹²⁾ entweder bei dem Uebergange von Pinoltribromid in Isopinoldibromid, oder schon bei der Bromwasserstoff-Addition an das gewöhnliche Pinoldibromid erfolgt.

II. Ueber Pinolbisnitrosochlorid und Pinolisonitrosochlorid.

(Mitarbeitet von R. Sieverts.)

Für das Pinol ist die leichte Bildung eines sehr schwer löslichen Nitrosochlorids charakteristisch¹⁾. Wird Pinol unter den seiner Zeit angegebenen Bedingungen mit Amylnitrit und Salzsäure in Berührung gebracht, so färbt sich die Flüssigkeit *tief blau* und bald scheidet sich ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag aus, der zur Reinigung bloss mit kaltem Methylalkohol und Aether ausgewaschen zu werden braucht. Der Schmelzpunkt für das Nitrosochlorid ist früher bei 103° angegeben worden. Neuerdings ist er bei schnellem Erhitzen bei 116—120° gefunden. Dass auf die Schmelzpunkte der Nitrosochloride kein besonderer Werth zu legen ist, wurde früher schon hervorgehoben²⁾.

Das in Methylalkohol so gut wie unlösliche Nitrosochlorid löst sich in Chloroform und in Benzol auf und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur mit bläulicher Farbe, die beim Erwärmen der Flüssigkeit erheblich dunkler wird. Eine ganz trockne Lösung des Chlorids in Chloroform ist bei — 12° farblos, wird beim Erwärmen mit zunehmender Temperatur immer tiefer blau und bei starkem Abkühlen wieder farblos.

¹¹⁾ Diese Annalen **281**, 148.

¹²⁾ Vielleicht unter Ringsprengung.

¹⁾ Diese Annalen **253**, 161.

²⁾ Diese Annalen **245**, 261.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der Substanz nach der Gefrierpunktmethode ergab:

$$\text{Angewandtes Benzol} = 15,942 \text{ g } [E = 50].$$

g	in 100 g	d	M
0,1970	1,2645	0,172°	368
0,3857	2,4758	0,327°	379
0,4535	2,9165	0,380°	383

Es berechnet sich für $C_{10}H_{16}ONOCI$, $M = 217,5$. Das Chlorid ist mithin bimolekular und muss forthin als *Pinolbisnitrosochlorid* bezeichnet werden. Doch ist eine theilweise Dissociation in Lösung vorhanden, die augenscheinlich mit steigender Temperatur schnell fortschreitet und schon bei sehr niedriger Temperatur beginnt. Darauf darf man wohl die erwähnten Farbenercheinungen, die sich beim Lösen des Chlorids zeigen, zurückführen. Das nicht dissociirte Pinolbisnitrosylchlorid löst sich *farblos*, die monomolekulare Verbindung *blau*. Eine solche Voraussetzung lässt sich für eine ganze Reihe von farblosen Nitrosochloriden machen, welche mit blauer Farbe in Lösung gehen. Nur von solchen Nitrosochloriden, welche auch in *festem* Zustande blau sind, wird man daher die Annahme machen dürfen, dass die durch Aethylenbindung verknüpften Kohlenstoffatome keine Wasserstoffatome gebunden enthalten.

Das farblose Pinolbisnitrosochlorid lässt sich *scheinbar* Jahre hindurch unverändert aufbewahren. Wenn man aber solche älteren Präparate näher untersucht, so zeigen sie sich zum Theil umgewandelt. Sie enthalten nämlich dann einen in Methylalkohol löslichen, prachtvoll krystallisirenden, *isomeren* Körper. Zu diesem Umwandlungsproducte kann man am schnellsten bei folgendem Verfahren gelangen:

5 g Pinolbisnitrosochlorid werden mit 50 ccm Essigäther übergossen. Eine geringe Menge der Substanz geht dabei mit blauer Farbe in Lösung. Man leitet nun trocknes Salzsäuregas in die Flüssigkeit ein. Dabei geht das Bisnitrosochlorid

bald in Lösung, die Farbe schlägt alsdann von blau in grün um, um bald vollkommen zu verschwinden. Ist die Flüssigkeit, in der sich inzwischen wieder ein krystallinischer Niederschlag zu bilden beginnt, mit Salzsäure gesättigt, so giesst man sie in eine Krystallisirschale aus. Die Lösung, aus der die gebildeten Krystalle beim Abdunsten der Salzsäure zunächst wieder zu verschwinden pflegen, scheidet nach einiger Zeit prachtvoll ausgebildete Krystalle aus, die sich in Essigäther gut und ganz farblos lösen und bei langsamem Verdunsten in dicken, durchsichtigen Prismen anschliessen.

- I. 0,1532 g gaben 0,3103 CO₂ und 0,1047 H₂O.
 II. 0,2304 g „ 13,25 ccm Stickgas bei 16,7° und 745 mm Druck.
 III. 0,1533 g „ 0,1028 AgCl.
 IV. 0,1397 g „ 0,0938 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O.NOCl	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	55,14	55,25	—	—
H	7,41	7,65	—	—
N	6,45	6,55	—	—
Cl	16,29	—	16,37	16,60

Die Substanz ist also mit Pinolbisenitroschlorid isomer, aber sie ist, wie die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, *monomolekular*, sie soll als *Pinolisonitroschlorid* bezeichnet werden.

1) *Angewandtes Benzol = 15,502 g.*

g	in 100 g	d	M
0,1400	0,9031	0,19 ^o	238

2) *Angewandtes Benzol = 14,576 g.*

g	in 100 g	d	M
0,0632	0,4336	0,093 ^o	233
0,2232	1,5303	0,279 ^o	274
0,2648	1,8167	0,328 ^o	277

3) *Angewandter Eisessig* = 19,536 g [*E* = 39].

g	in 100 g	d	M
0,2070	1,0596	0,21°	197
0,3328	1,7035	0,34°	195
0,6360	3,2556	0,655°	194

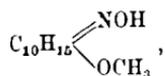
Das Pinolisonitrosochlorid schmilzt bei 131° und beginnt bei 150° sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung zu zersetzen.

Mit Basen setzt sich das Pinolisonitrosochlorid zu *Nitrolaminen* um, die sich durch Krystallisationsfähigkeit auszeichnen und die sich als vollkommen identisch erwiesen haben mit den Verbindungen, welche früher durch Wechselwirkung von *Pinolbisnitrosochlorid* und Aminen gewonnen wurden³⁾. Am Beispiel des Piperidin-, Anilin- und β -Naphthylaminnitrosamins ist diese Identität mit Sicherheit nachgewiesen worden. Man darf daraus schliessen, dass in Berührung mit Basen das Pinolbisnitrosochlorid zunächst in das monomolekulare Pinolisonitrosochlorid übergeht. Etwas Aehnliches darf man wahrscheinlich bei der Verwandlung aller Bisnitrosoverbindungen in Nitrolamine annehmen, da letztere nach den bisherigen Beobachtungen immer monomolekular sind.

Wenn man Pinolisonitrosochlorid (oder auch Pinolbisnitrosochlorid) zwecks Halogenwasserstoffentziehung mit Natriumäthylat behandelt, so resultirt eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche, schlecht charakterisirte Verbindung, die geringe Reactionsfähigkeit zeigt und noch nicht näher untersucht worden ist.

Bei längerer Berührung mit Alkoholen (am schnellsten beim Erwärmen) tauschen beide Pinolnitrosochloride das Chlor gegen das Alkoholradical -OR aus.

Die *Methoxyl*-Verbindung



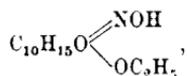
bildet gut ausgebildete Nadeln und schmilzt bei 138°.

³⁾ Diese Annalen **253**, 263–266.

0,1595 g gaben 0,3609 CO₂ und 0,1318 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₉ O ₃ N	
C	61,92	61,72
H	8,99	9,25

Die entsprechende *Aethoxyl*-Verbindung,



wurde in Form schöner Prismen erhalten; Schmelzp. 100°.

0,1385 g gaben 0,3215 CO₂ und 0,1180 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₂₁ O ₃ N	
C	63,38	63,32
H	9,32	9,54

Auch mit Benzoylchlorid treten die Pinolnitrosochloride, ähnlich wie das Limonennitrosochlorid, in Reaction.

Zur Kenntniss der Flechtenstoffe:

von *Wilhelm Zopf*.

[Sechste Mittheilung¹].

(Eingelaufen am 27. Februar 1899.)

1. *Sticta aurata* Ach.

Die breit-laubartigen, graugrünen Thalli dieser Lichene zeichnen sich vor anderen *Sticta*-Arten dadurch aus, dass sie mit einem intensiv *goldgelben* oder *hell orangenen* Mark ausgestattet sind. Die gleiche auffallende Färbung weisen die soredialen Thallusränder auf.

Wie ich schon früher zeigte, beruhen diese eigenthümlichen Färbungserscheinungen auf der Gegenwart eines sehr schön

¹) Diese Annalen **281**, 107; **288**, 38; **295**, 222; **297**, 271; **300**, 322.