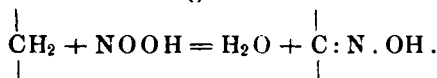


112. Henry Bergreen: Zur Kenntniss der Isonitrosokörper.

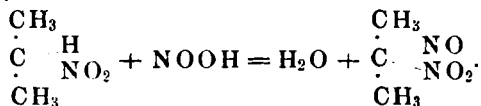
(Eingegangen am 22. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Aus ihren Untersuchungen über die Bildung von Nitrosokörpern haben V. Meyer und Ceresole im Jahre 1883 die folgende Regel abgeleitet:

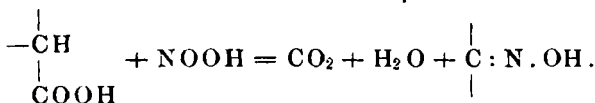
Wirkt salpetrige Säure auf die Gruppe CH_2 , so entstehen Isonitrosokörper nach der Gleichung



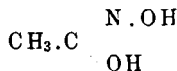
Findet aber Reaction zwischen salpetriger Säure und der Gruppe CH statt, so können zwei Fälle eintreten: Befindet sich die CH -Gruppe in Verbindung mit einem nicht verdrängbaren Reste, so entstehen wahre Nitrosokörper; so erhält man die Pseudonitrole aus secundären Nitrokörpern¹⁾:



Ist aber die CH -Gruppe in Verbindung mit einem verdrängbaren Complexe, wie z. B. der Carboxylgruppe, so wird diese abgespalten und es entsteht ebenfalls ein Isonitrosokörper:



¹⁾ Ueber die Constitution der Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe veröffentlicht seit Jahren Hr. Kissel im Journal der russischen chemischen Gesellschaft fortlaufend Abhandlungen, welche meine Ansichten über diese Körper widerlegen sollen. Die Darlegungen dieses Forschers bedürfen, wie ich glaube, einer eingehenden Bekämpfung nicht; ich habe dieselben daher bisher nicht erwähnt und würde das auch heute nicht thun, wenn nicht jüngst Hr. Alexejeff ebenfalls in dem genannten Journal für das Nitroäthan das Schema

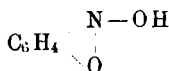


aufgestellt hätte. Gegenüber dieser überraschenden Formel, welche so ziemlich mit der Gesamtsumme dessen, was ich über die Nitrokörper der Fettreihe ermittelt habe, in Widerspruch steht und wohl vorwiegend die Nitrolsäurebildung und die Spaltung in Essigsäure und Hydroxylamin erklären soll, möchte ich nur darauf hinweisen, dass das Nitroäthan weder mit Chlorphosphor noch mit Chloracetyl reagirt, und dass dies Verhalten nicht gerade sonderlich zu Gunsten der Annahme von zwei Hydroxylgruppen in demselben spricht.

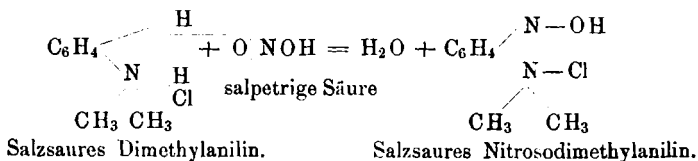
Victor Meyer.

Im Laufe der citirten Untersuchung stellte es sich heraus, dass viele der früher für Nitrosoverbindungen gehaltenen Körper, wie Nitrosomalonsäure u. s. w. gar keine Nitrosoverbindungen sind, sondern vielmehr zu den Isonitrosoverbindungen gehören, welche die Gruppe $=N-OH$ enthalten, und es giebt, wie es scheint, zur Zeit nur zwei Verbindungen, von welchen man mit Sicherheit annehmen muss, dass sie echte Nitrosokörper sind, welche die Gruppe NO am Kohlenstoff gebunden enthalten: das Propyl- und Butylpseudonitrol. Das Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin Baeyer's würde man ebenfalls hierher rechnen müssen, wenn über diese nur schwierig zu erhaltenden Substanzen, für welche (zumal beim Naphtalinderivat) ganz wohl auch ein anderes Moleculargewicht möglich erscheint, bisher schon genügende theoretische Klarheit verbreitet wäre¹⁾. In Uebereinstimmung mit der Eingangs aufgestellten Regel liefert der Malonsäureester bei Einwirkung von salpetriger Säure bekanntlich sein Isonitrosoderivat. Es erschien nun von Interesse zu prüfen, wie sich der ihm homologe Isobernsteinsäureester gegen salpetrige Säure verhalte, denn hier waren zwei Möglichkeiten gegeben: es konnte Nitrosoisobernsteinsäure

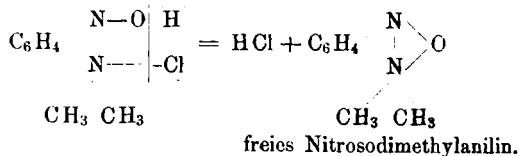
¹⁾ Auch die Nitrosophenole von Baeyer und Caro dürfen, auf Grund des von Heinrich Goldschmidt geführten Nachweises, als Chinonoxime zu den Isonitrosokörpern gezählt werden. Giebt man dem Nitrosophenol unter Zugrundelegung der Gräbe'schen Chinonformel die Structur:



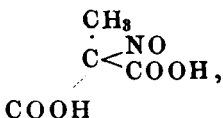
so muss aber auch das Nitrosodimethylanilin und die Einwirkung der salpetrigen Säure auf salzsaures Dimethylanilin anders aufgefasst werden, als es bisher geschah, nämlich im Sinne der folgenden Gleichung:



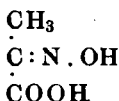
Das freie Nitrosodimethylanilin aber entsteht aus dem salzsauren Salze unter Verlust von Salzsäure nach der Gleichung:



Es ist ein Analogon der von H. Goldschmidt untersuchten Anhydride von Dichinonoximen.
Victor Meyer.



oder unter Abspaltung von Kohlensäure, Isonitrosopropionsäure



gebildet werden.

Der Versuch hat in letzterem Sinne entschieden.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Isobernsteinsäureester

wurde in genau derselben Weise wie die Zersetzung des Malonsäureesters durch salpetrige Säure vorgenommen¹⁾. Es resultirte ein Oel, welches erst bei sehr andauerndem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt. Saugt man die ausgeschiedene, feste Substanz ab und stellt das Oel von Neuem über Schwefelsäure, so scheiden sich abermals Krystalle aus, und diese Erscheinung wiederholt sich wochenlang immer in gleicher Weise, so dass schliesslich eine erhebliche Menge Krystalle gewonnen werden, während nur ein sehr kleiner Rest Oel übrig bleibt. Das letztere scheint als solches stickstofffrei zu sein, denn es ergab bei der Analyse nur einen Stickstoffgehalt von ca. 2 pCt., der auf noch darin aufgelöste Krystalle zurückzuführen ist.

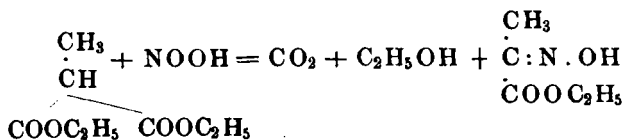
Die Krystalle erwiesen sich als der im Jahre 1877 von V. Meyer und Julius Züblin dargestellte Isonitrosopropionsäureester. Sie zeigen den Schmelzpunkt 94° und alle charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers.

Bei der Analyse ergaben sie:

0.1625 g gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 758 Barom.

	Berechnet	Gefunden
N	10.69	10.78 pCt.

Die Einwirkung verlief also nach der Gleichung:



Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethyl- und Benzylmalonsäureester entstehen ebenfalls stickstoffhaltige Oele, aus denen reine, krystallisirende Substanzen bisher nicht erhalten worden sind.

¹⁾ Conrad, Ann. Chem. Pharm. 209, 211.

Durch Behandlung des Formyltricarbonsäureesters, $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, mit salpetriger Säure erhält man beim Arbeiten in Gegenwart von Natriumacetat merkwürdiger Weise ein Product, das nur Spuren von Stickstoff enthält. Die erwartete Bildung von Isonitrosomalonsäureester war daher nicht eingetreten.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

113. Victor Meyer: Ueber die negative Natur der Phenylgruppe.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann)

Dass durch den Eintritt stark negativer Gruppen Wasserstoffatome des Grubengases sauer, d. h. durch Metalle vertretbar gemacht werden können, ist zuerst in vereinzelten Fällen, nämlich bei der Knallsäure, Dilitursäure und dem Nitroform beobachtet worden. Dass die Erscheinung eine allgemeine ist, zeigte ich im Jahre 1872, indem ich nachwies, dass Wasserstoffatome, die sich am gleichen Kohlenstoffatom mit einer Nitrogruppe befinden, immer durch Metalle vertretbar sind. Alle primären und secundären Nitrokörper erkannte ich demgemäss als Säuren, während die tertiären sich indifferent erwiesen.

Die Forschungen von Wislicenus und Conrad zeigten später, dass allgemein der Wasserstoff einer CH - oder CH_2 -Gruppe vertretbar ist, wenn diese sich zwischen 2 CO -Gruppen befindet.

Die grossartigen synthetischen Erfolge, welche diese letzteren Ermittlungen hatten, haben merkwürdiger Weise kaum Veranlassung dazu gegeben, zu prüfen, ob andere negative Gruppen der Nitrogruppe oder den Carbonyl-Gruppen ähnlich zu wirken vermögen. Zwar hat Henry gezeigt, dass das Malonitril 2 Atome Silber aufnimmt, um die Verbindung: $\text{CN} \cdot \text{CAg}_2 \cdot \text{CN}$ zu bilden, auch liegen Untersuchungen von Lovén über gewisse Sulfofettsäurederivate vor; allein etwas weiter ab liegende Probleme über die Wirkung negativer Radicale sind nicht in Angriff genommen worden.

Ich habe mir die Frage vorgelegt, ob nicht die Phenylgruppe, deren Negativität durch die saure Natur des Phenols und durch die abgeschwächte Basicität, welche das Di- und Triphenylamin gegenüber dem Anilin zeigen, bewiesen ist, eine ähnliche Wirkung haben möchte, wie die CO -Gruppen. Den ersten Versuch stellte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Studiosus Oelkers über das Desoxybenzoïn