

$C_{33}H_{36}N_2O_6$. Ber. C 71.22, H 6.47, N 5.03.

Gef. » 71.21, » 6.89, » 5.08, 5.41.

Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{36}N_2O_6 \cdot 2HCl)PtCl_4$. Ber. Pt 20.12. Gef. Pt 20.04.

Da das Hydrocotarnin sich mit einer stärkeren als der 73-procentigen Schwefelsäure bald zum Hydrodicotarnin polymerisirt¹⁾, so erübrigte noch der Versuch, ob bei Einwirkung von rauchender Salzsäure auch ein derartiger Vorgang auf Hydrocotarnin allein stattfindet und die entstandenen Basen daher etwa vom Dihydrocotarnin abzuleiten wären. Der Versuch ergab, dass die rauchende Salzsäure Hydrocotarnin selbst bei wochenlanger Einwirkung nicht verändert²⁾.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

356. Ferdinand Henrich: Notiz über die negative Natur ungesättigter organischer Radicale.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

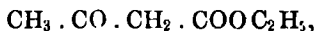
(Eingegangen am 5. August.)

Bei Studien über die Nitrosirung von Phenolen, die ich z. Th. a. a. O.³⁾ veröffentlicht habe, kam ich auf den Gedanken, zu prüfen, ob ungesättigte organische Atomgruppen ihren bekannten negativen Charakter in ähnlicher Weise äussern können, wie z. B. die Acetyl- oder Benzoyl-Gruppe.

Bis jetzt untersuchte ich, aus Gründen, welche weiter unten ersichtlich werden, den Glutaconsäureester,



welcher in gewisser Hinsicht dem Acetessigester,



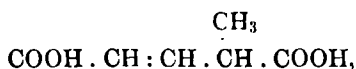
analog constituiert ist. Dabei fand ich die interessante Thatsache, dass Glutaconsäureester mit Jodmethyl und Natriumalkoholat schon

¹⁾ Diese Berichte 30, 1747.

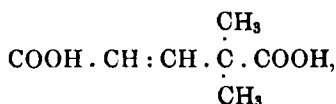
²⁾ Bei gemeinsam mit Dr. H. Simonis angestellten Versuchen, ähnliche Alkaloidreihen mit Hydrohydrastinin an Stelle des Hydrocotarnins zu erhalten, zeigte es sich, dass Hydrohydrastinin noch leichter als Hydrocotarnin, nämlich schon durch Schwefelsäure von 82 pCt. SO_4H_2 -Gehalt für sich eine ähnliche Condensation zu einer Dibase erleidet, wie sie Bandow in meinem Laboratorium beim Hydrocotarnin aufgefunden hat. Gleichzeitig findet auch die Bildung einer wohl charakterisirten Sulfosäure der Base statt. Die Einzelheiten werden wir demnächst mittheilen. C. Liebermann.

³⁾ Wiener Monatshefte 18, 155 (1897).

beim Vermischen heftig reagiert, und es gelang, durch successive Methylierung die Monomethylglutaconsäure,



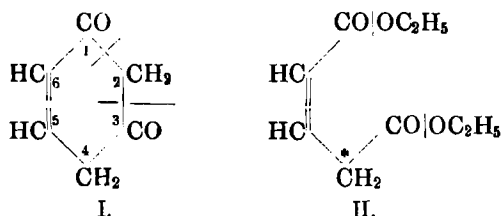
und die Dimethylglutaconsäure,



darzustellen. Analyse und Titration stimmten genau auf die Säure, der niedrige Schmelzpunkt 126—129° spricht gegen eine Polymerisation, und die doppelte Bindung wurde durch die Unbeständigkeit gegen Permanganat nachgewiesen.

Ich gedenke zunächst mit dem Glutaconsäureester diejenigen Reactionen des Acetessigesters vorzunehmen, welche sich auf das zwischen den zwei Kohlenstoffgruppen befindliche Methylen beziehen.

Kurz möchte ich nur an dem Resorcin (als einfachstem Vertreter der 1.3-Diphenole) auf die Bedeutung der oben beschriebenen Reaction hinweisen. Es ist durch Untersuchungen von v. Kostanecki¹⁾ sowie Goldschmidt und Strauss²⁾ bewiesen, dass Resorcin Derivate in seiner secundären Form (I) bildet. Vergleicht man diese Formel mit der des Glutaconsäureesters (II):

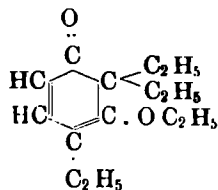


so findet man zwischen den Strichen in den Formeln I und II eine identische Atomgruppierung. Wie nun im Glutaconsäureester das mit dem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom methylierbar ist, so sollte man erwarten, dass das C-Atom No. 4 des secundären Resorcins die analoge Eigenschaft hat. Die Wasserstoffatome des Kohlenstoffatoms No. 2 sind, als zwischen den zwei (negativen) CO-Gruppen befindlich, ebenfalls durch CH₃ ersetzbar. Man müsste durch Alkylierung des Resorcins zu einem Tetraalkylresorcin gelangen. Thatsächlich er-

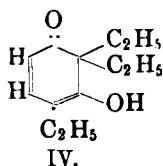
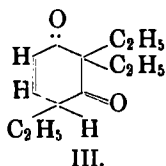
¹⁾ Diese Berichte 20, 3133 (1887).

²⁾ Diese Berichte 20, 1607 (1887).

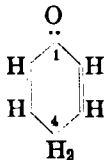
hielten Herzig und Zeisel¹⁾ ein Tetraäthylresorcin, dem sie die Formel



zuertheilen, weil es beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1 Molekül Jodäthyl abspaltet. Während die Bildung dieses Körpers bisher nur zum Theil verständlich war, ist sie nunmehr leicht begreiflich, wenn man eine Umlagerung des Triäthylresorcins aus der Keto- (III) in die Enolform (IV) annimmt.



Bei der Behandlung von Resorcin mit überschüssiger salpetriger Säure entsteht Diisonitrosoresorcin. Ich glaube, dass diese Reaction analog ist der Einwirkung von salpetriger Säure auf z. B. Acetessigester, und dass die zwei Isonitrosogruppen deshalb an die Kohlenstoffatome No. 2 und No. 4 der Formel I (siehe oben) treten, weil diese sich zwischen je zwei negativen Gruppen (CO: und CO: einerseits und CO sowie der ungesättigten Gruppe andererseits) befinden. — Phenol bildet Derivate nach der Formel:



Wahrscheinlich entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol deshalb Chinonoxim, weil sich das Ringkohlenstoffatom No. 4 zwischen den zwei negativen ungesättigten Gruppen befindet. Ich könnte noch mehrere andere Beispiele anführen, will aber zuerst versuchen, die angedeutete Theorie der Nitrosirung experimentell zu beweisen.

¹⁾ Wiener Monatshefte 11, 298 etc.