

Etwa 3 g Cersulfid wurden im Porzellanschiffchen im Verbrennungsröhr auf 400—600° im Bromwasserstoffstrom erhitzt; letzterer wurde nach der üblichen Methode aus Phosphor, Wasser und Brom erhalten. Schon nach 10 Minuten begann das Pulver, sich zu entfärben, und nach $\frac{3}{4}$ -ständiger Einwirkung war die Reaction vollendet; es wurde ein schneeweisses, krystallinisches, in Wasser klar lösliches Pulver erhalten, das aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzog.

Die Analyse stimmte auf CeBr_3 :

Ber. Br 63.16, Ce 36.84.

Gef. • 62.82, • 36.28.

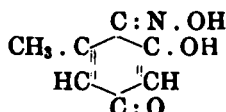
München, Herbst 1899.

505. Ferdinand Henrich: Ueber die Constitution des Mononitrosoorcins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 23. November.)

Bei Betrachtungen über die Constitution der zwei Modificationen des Mononitrosoorcins¹⁾ ging ich seinerzeit von der Formel:



aus. Dieselbe war damals der allgemein übliche Ausdruck für die Constitution dieser Verbindung²⁾. Das Mononitrosoorcins erscheint darnach als das Oxim eines Oxy-para-toluchinons³⁾. — Nunmehr hat das Studium des Monomethyläthers des Nitrosoorcins ergeben, dass das Mononitrosoorcins sich von einem Oxy-ortho-toluchinon ableitet.

Der Monomethyläther des Nitrosoorcins entsteht einerseits beim Kochen des Letzteren mit 3-procentiger methylalkoholischer Salzsäure⁴⁾, andererseits durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den Monomethyläther des Orcins⁵⁾. Bei der zuletzt erwähnten Reaction

¹⁾ Monatshefte für Chemie etc. Wien, Bd. 18, 142 (1897).

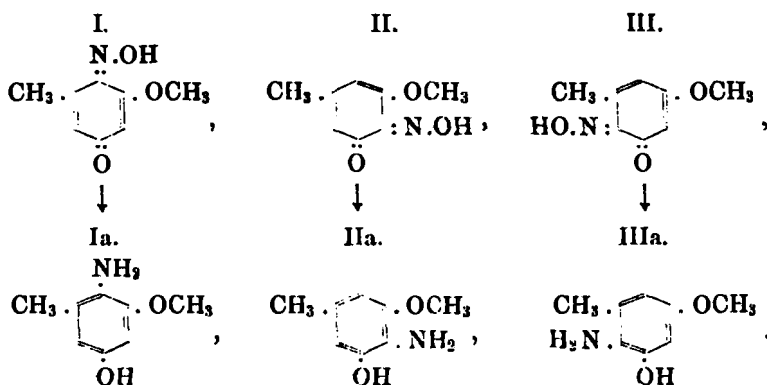
²⁾ S. Roscoe und Schorlemmer's ausführliches Lehrbuch der Chemie, Bd. 4, Theil 2, S. 378.

³⁾ Ueber den Beweis, dass Mononitrosoorcins ein Oxim, und kein wirklicher Nitrosokörper ist, siehe Monatshefte 18, 183.

⁴⁾ Monatshefte 18, 179 (1897).

⁵⁾ ibid. 18, 176.

können sich drei Isonitrosoderivate bilden, denen drei Amidophenole entsprechen.



Das Reduktionsproduct des oben erwähnten Nitrosoorcinmonomethyläthers giebt nun bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat, welches aus verdünntem Alkohol (1:2) in Nadelchen vom Schmp. 156–157° krystallisirt. Analyse und Verhalten stimmen auf die Formel $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5(\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$.

0.1554 g Sbst.: 0.3481 g CO_2 , 0.0974 g H_2O .

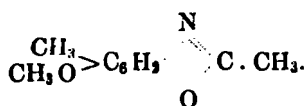
0.1662 g Sbst.: 11 ccm N (17.5°, 736 mm).

0.3078 g Sbst.: 0.3668 g AgJ (Methoxylbestimmung nach Zeisel).

Ber. C 61.49, H 6.73, N 7.19, OCH_3 15.90.

Gef. » 61.09, » 7.03, » 7.44, » 15.84.

Bei der trocknen Destillation geht dies Acetylderivat unter Abspaltung von Essigsäure in einen Anhydrokörper über, welchem nach allen seinen Eigenschaften folgende Constitution zukommen muss:



0.1492 g Sbst.: 0.3691 g CO_2 , 0.0845 g H_2O .

0.1304 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 733 mm).

0.3152 g Sbst.: 0.419 g AgJ (Methoxylbestimmung nach Zeisel).

Ber. C 67.77, H 6.23, N 7.93, OCH_3 17.51.

Gef. » 67.47, » 6.31, » 8.27, » 17.56.

Das Methoxy- μ -methyltoluoxazol krystallisirt aus Alkohol in weissen Kryställchen vom Schmp. 71.5–72° und besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Es entsteht auch aus dem Oxy- μ -methyltoluoxazol¹⁾, welches bei der Destillation etc. des Tri-

¹⁾ Monatshefte 19, 509 (1898).

acetylamidoorcins erhalten wurde, durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat. Durch concentrirte Salzsäure wird der Anhydrokörper beim Erhitzen unter Druck in salzsaures Amidoorcine, Methylchlorid und Essigsäure zerlegt.

Die Entstehung eines solchen Anhydrokörpers setzt aber die benachbarte Stellung der Hydroxyl- und Amido-Gruppe im Benzolkern des Ausgangsmaterials voraus. Dadurch werden die früher benutzten Formeln I und Ia ausgeschlossen.

Eine weitere Bestätigung dafür, dass das monomethylirte Nitrosoorcine (und damit auch das Nitrosoorcine) ein *o*- und kein *p*-Chinonoxim ist, ergab sich aus dem Vergleiche desselben mit Nitrosoderivate des Monoäthyläthers des Resorcins, welche C. Kietzibl¹⁾ dargestellt hat. Bisher habe ich zwei dieser Nitrosoderivate mit meinem Nitrosoorcineäther verglichen. Das eine bildet intensiv gelbgefärbte, goldglänzende Krystallnadelchen, das andere — dem ersteren isomere — dagegen ganz schwach gelb gefärbte, glanzlose Kryställchen. Schon die Farbe beider Nitrosoderivate deutet darauf hin, dass das eine ein *o*-, das andere ein *p*-Nitrosophenol ist. Kietzibl bewies dies dann auch, indem er die Reductionsproducte seiner Nitrosoderivate mit Harnstoff zusammenschmolz. Das aus dem mattgelben Körper erhaltene Amidophenol war der Orthocondensation mit Harnstoff nicht fähig; das Amidophenol aus dem intensiv gelb gefärbten, glänzenden Nitrosoäther trat mit Harnstoff zu einem Orthocondensationsproduct zusammen. — Das *p*-Amidophenol liess sich ausserdem zu einem fassbaren Chinon oxydiren.

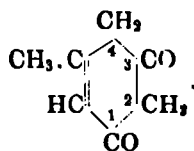
Nun krystallisirt der von mir beschriebene Mononitrosoorcineäther in lebhaft glänzenden, intensiv dunkel braungelb gefärbten, langen Nadeln und sein Reductionsproduct, welches, wie oben bewiesen, der Orthocondensation leicht unterliegt, liess sich nicht zu einem fassbaren Chinon oxydiren. Unter durchaus gleichen Bedingungen wurden das Amidophenol aus dem *p*-Nitrosoresorcineäther Kietzibl's und dasjenige aus dem Nitrosoorcineäther mit Bichromatlösung oxydirt. Dabei zeigte sich, dass beim Eintropfen der Amin- in die Bichromat-Lösung bei Kietzibl's Verbindung eine bedeutende, bei meiner Verbindung eine nur sehr geringe Temperaturerhöhung eintrat. Im ersten Falle war es leicht, durch Ausäthern der Oxydationsflüssigkeit ein Chinon zu isoliren, im zweiten Falle konnte ein Chinon nicht gefasst werden. — Schon früher stellte ich fest, dass sich eine alkalische Lösung des Methyläthers des Amidoorcins durch den Sauerstoff der Luft zu einem

¹⁾ Monatsh. 19, 536 (1898); stellungsisomere Nitroso-Producte des Phoroglucindiäthyläthers beschreiben zuerst Weidel und Moldauer, Monatsh. 17, 462; Weidel und Pollak führten sodann (Monatsh. 18, 347) den Nachweis, dass der eine dieser Aether ein *o*-, der andere ein *p*-Chinonoxim ist.

Phenoxazinkörper oxydirt, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Ein ganz ähnlicher rother Farbstoff entsteht bei der Selbstoxydation der alkalischen Lösung desjenigen Aminophenols von Kietaihl, welches der Orthocondensation fähig ist. — Auch im Verhalten gegen Eisenchlorid gleicht mein Monomethylamidoorcinäther durchaus dem *o*-Amidophenol Kietaihl's. Es entsteht auf Zusatz eines Tropfens FeCl_3 zur wässrigen Lösung bei beiden Chlorhydraten zuerst eine schwache Gelbfärbung, welche immer dunkler wird; zuletzt scheidet sich ein rother Niederschlag aus. Das *p*-Amidophenol Kietaihl's zeigt gegen Eisenchlorid eine andere Farbenreaction.

Kurz, der von mir beschriebene Monomethyläther des Amidoorcins gleicht in der auffälligsten Weise dem von Kietaihl als *o*-Amidophenol charakterisirten Monoäthyläther des Amidoresorcins ¹⁾.

Es bleibt daher noch die Auswahl zwischen den Formeln II, IIa und III, IIIa für den Aether des Nitrosoorcins und sein Reductionsproduct. Da dieser Aether nun leicht aus dem Nitrosoorcin durch Esterificirung mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht, so erscheinen mir die Formeln III, IIIa aus folgenden Gründen nicht wahrscheinlich: Orcin (und analog andere 1.3-Dioxybenzole) reagirt bekanntlich ²⁾ bei der Methylierung und der Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure in der vollständig umgelagerten, secundären Form:



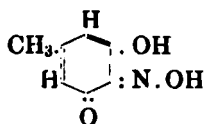
Der Verlauf der Methylierung beweist, dass die Methylengruppe No. 2 zwei Methylgruppen aufzunehmen im Stande ist, während an das Kohlenstoffatom No. 4 nur eine Methylgruppe tritt. Die Methylengruppe No. 2 scheint also reactionsfähiger zu sein als No. 4 ³⁾. Es wird deshalb auch die salpetrige Säure, wenn nur 1 Mol.-Gew. derselben einwirkt, mit der reactionsfähigeren Methylengruppe zuerst reagiren.

¹⁾ Sehr interessant wäre es, die *o*- und *p*-Nitrosoresorcinäther Kietaihl's, sowie auch den Aether des Nitrosoorcins auf die Fähigkeit zu untersuchen, sich mit Diphenylcarbinol oder Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol zu condensiren. Nur beim *p*-Nitrosoäther wäre — falls er wirklich ein Chinonoxim ist — nach den interessanten Untersuchungen von Möhlau (diese Berichte 31, 2351), sowie von Möhlau und Klopfer (diese Berichte 32, 2146), ein Condensationsproduct zu erwarten.

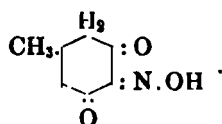
²⁾ Herzog und Zeisel, Monatsh. 11, 313 (1890).

³⁾ Vergl. diese Berichte 32, 669 und Monatshefte 20, 541.

Daher ertheile ich den beiden Modificationen des Mononitrosoorcins im Anschluss an die betreffende frühere Untersuchung ¹⁾ zunächst folgende Formeln:



Enolform



Ketoform

Im Sinne dieser sind die Formeln aller vom Nitrosoorcins abgeleiteten Verbindungen umzugestalten. In einer ausführlichen Abhandlung, in welcher der oben geführte Constitutionsbeweis in mehrfacher Hinsicht ergänzt werden soll, komme ich später darauf zurück.

Bei der Wiederholung der Versuche Kietzbl's fand ich, dass der Monoäthyläther des Nitrosoresorcins in zwei ähnlichen Modificationen existirt wie das Mononitrosoorcins. Beim Umkrystallisiren des frisch dargestellten Reactionsproductes aus Benzol entstand ein Gemisch von intensiv dunkelgrünen Krystallen, welche die ganze Flüssigkeit erfüllten, und kleinen, gelben, kugeligen Aggregaten. Letztere krystallisirten aus absolutem Alkohol in goldglänzenden Blättchen und sind eben Kietzbl's reiner *o*-Nitrosoresorcinäther. Als eine Probe der grünen und eine der gelben Krystalle im Schmelzpunktsröhrchen in demselben Bade erhitzt wurden, änderten die grünen Krystalle bei ca. 120° ihre Farbe, wurden gelb und zeigten nun denselben Schmelzpunkt wie die gelbe Verbindung.

Nachschrift. In dem soeben erschienenen Heft No. 16 dieser Berichte findet sich eine Arbeit von Farmer und Hantzsch (S. 3108), welche mir zu einigen Bemerkungen Veranlassung giebt. Die oben mitgetheilte Untersuchung (welche bereits in der Redaction dieser Zeitschrift war, als die Untersuchung der beiden Forscher erschien) ist die Fortsetzung meiner Arbeiten über das Mononitrosoorcins, welche ich in diesen Berichten 29, 989 und in den Monatsheften für Chemie Bd. 18, 142²⁾ veröffentlicht habe. Die directe Weiterführung derselben musste wegen der Studien der — von mir aus theoretischen Gründen vorausgesehenen — Reactionsfähigkeit der Methylengruppe des Glutaconsäureesters eine Unterbrechung erleiden. In der ausführlichen Untersuchung in den Monatsheften habe ich den Nachweis geführt, dass das Mononitrosoorcins in einer gelben, stabilen und einer rothen labilen Modification existirt. Durch Ansäuern der heissen Lösung des Nitrosoorcinkaliums mit Schwefelsäure hatte ich die labile Modification in »rubiurothen, lebhaft schillernden Nadeln« dargestellt.

¹⁾ Monatsh. 18, 163 (1897).

²⁾ Farmer und Hantzsch citiren nur ein kurzes Referat meiner Arbeiten in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Farmer und Hantzsch haben nun »durch sehr vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung (des Nitrosoorcins) mit Schwefelsäure« die labile Modification in reinerem Zustande erhalten als ich, sodass dieselbe sich scharf bei 128° in die gelbe Modification umwandelte. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit derjenigen überein, welche ich bei der grünen Modification des Aethyläthers des Mononitrosoresorcins, von der oben die Rede war, gemacht habe. Auch diese wandelt sich bei 120° fast momentan in die gelbe um. Da ich seinerzeit die rothe Modification sehr häufig durch Ansäuern der alkalischen Nitrosoorcinslösung mit verdünnter Schwefelsäure unter den verschiedensten Bedingungen darstellte, ohne dass es gelang, ein Product von den Eigenschaften, die Farmer und Hantzsch beschreiben, zu erhalten, so wäre es sehr interessant, wenn die beiden Forscher Angaben über die Temperatur- und Concentrations-Verhältnisse ihrer Versuche machen wollten. — Wenn Farmer und Hantzsch die stark saure Natur des Nitrosoorcins betonen, so wiederholen sie schon von mir ausdrücklich gekennzeichnete Thatsachen. Die Titration des Nitrosoorcins ist in den Monatsheften bereits durch experimentelle Daten belegt. Ein schon damals ausführlich besprochener Beweis für die stark saure Natur ist die Thatsache, dass es sich wie eine Carbonsäure durch Kochen mit 3-proc. alkoholischer Salzsäure esterificiren lässt. Ferner recapitulire ich die auffallende Beständigkeit des Nitrosoorcins im Vergleich zum Nitrosoresorcin (und ähnlichen Verbindungen), welches oft zum Theil verschmiert, wenn man seine alkalische Lösung bei nur mässig erhöhter Temperatur ansäuert. Ueber alle diese Fragen ist eine ausführliche Experimentaluntersuchung im Gange, und ich möchte bitten, mir dies Gebiet noch einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

506. Arthur Rosenheim und Herrmann Itzig:
Ueber einige complexe Salze der Weinsäure und Aepfelsäure
und ihr specifisches Drehungsvermögen¹⁾.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. November.)

Durch die Untersuchung von H. Hädrich²⁾ wurde nachgewiesen, dass das ungewöhnlich hohe molekulare Drehungsvermögen der Lösungen gewisser weinsaurer Salze, nämlich der Boryl-, Arsenyl- und Antimonyl-Tartrate mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie vollständig im Einklange steht und durch die in

¹⁾ Vergl. H. Itzig, Inang.-Dissert. Erlangen 1899.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 476,