

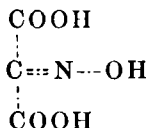
Aus den von uns ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergibt sich also, dass der Dampf der Chlorsulfonsäure bei 184° zum Theil in der Weise, wie es durch die zuletzt gegebene Zersetzungsgleichung ausgedrückt wird, zerfallen resp. dissociirt erscheint, während bei 442° diese Spaltung eine vollkommene geworden ist.

Zürich. Chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

114. Victor Meyer und Adolf Müller: Ueber die Constitution der Nitrosomalonsäure.

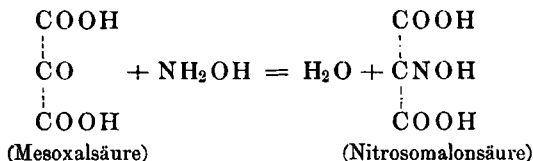
(Eingegangen am 13. März.)

Ceresole und der Eine von uns haben kürzlich die Gründe entwickelt, die es uns wahrscheinlich machen, dass die Nitrosomalonsäure nicht die bisher angenommene Formel habe, sondern eine Isonitrosoverbindung von der Zusammensetzung:



sei. Diese Formel lässt vermuthen, dass die Säure aus Mesoxalsäure und Hydroxylamin entstehen werde, und dies ist, wie wir gefunden haben, wirklich der Fall.

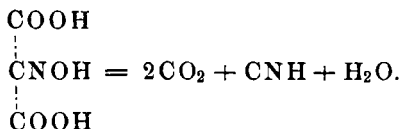
Zur Ausführung der betreffenden Reaction, welche nach der Gleichung verläuft:



verfuhren wir folgendermaassen: Einige Gramm Mesoxalsäure wurden in wässriger Lösung mit Natron neutralisirt, mit einem Ueberschuss von wässriger Hydroxylaminsalzlösung und der der letzteren äquivalenten Menge Soda versetzt und einige Tage stehen gelassen. Um die Flüssigkeit chlorfrei zu bereiten, wurde das Hydroxylamin als Nitrat angewandt, welches letzteres aus der Lösung seines salzsauren Salzes und genau der äquivalenten Menge Silbernitrat gewonnen war. Wir hatten so den Vortheil, die gebildete Nitrosomalonsäure als Silbersalz direct fast rein ausfällen zu können. Die Flüssigkeit wurde daher mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet und mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Salzsäure verrieben. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung liess man bei Zimmertemperatur eindunsten, und zwar anfangs über

Schwefelsäure, später (besser) in der Weise, dass die auf einer flachen Schale ausgebreitete Lösung einem kräftigen, mittelst der Saugpumpe unterhaltenen Luftstrome ausgesetzt wurde. Dann pressten wir den Krystallrückstand gut ab und krystallisirten ihn aus Aether, in dem er schwer löslich ist, um. Die so erhaltene Säure zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Nitrosomalonsäure.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zersetzt sie sich unter lebhafter Gasentwicklung und Schmelzung bei etwa 126° C. Ganz gleich verhält sich die Nitrosomalonsäure aus Malonsäureäther, welche, nach gefälliger Privatmittheilung des Hrn. Prof. Conrad, zwischen 125° und 129° schmilzt. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft die Säure mit zischendem Geräusche. Die wässrige Lösung der Säure entwickelt beim Erwärmen Gas und enthält dann Blausäure, die als Berlinerblau leicht nachgewiesen werden konnte. Es ist dies die interessante, schon von Baeyer beobachtete Zersetzung, die nach dem Schema verläuft:



Das Silbersalz der Säure explodirte beim Erhitzen heftig; es ist, wie auch das Bleisalz, ein weisser Niederschlag. Die Alkalisalze der Säure geben mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, mit Kupfervitriol einen dunkelgrünen Niederschlag.

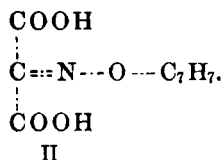
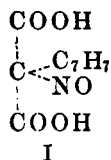
Eine Stickstoffbestimmung der von uns erhaltenen Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	10.52	10.10 pCt.

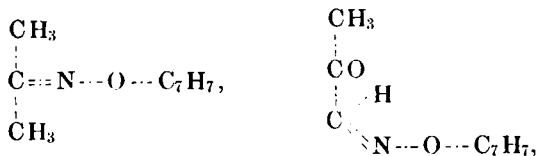
Durch all dies ist die Säure sicher mit der Nitrosomalonsäure identificirt.

War es nun hierdurch schon in hohem Maasse wahrscheinlich gemacht, dass die sogenannte Nitrosomalonsäure ein Isonitrosokörper sei, so wird dies zur Evidenz bewiesen durch den folgenden, von Hrn. Ceresole und dem Einen von uns jüngst angekündigten und seither durchgeführten Versuch.

Die von Conrad aus Nitrosomalonsäure durch Benzylierung erhaltene Benzylnitrosomalonsäure muss gemäss der älteren Ansicht die Formel I, nach unserer Auffassung der Nitrosomalonsäure aber die Formel II erhalten:



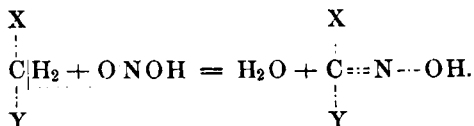
Welche von diesen Formeln die richtige sei, liess sich leicht durch einen Reduktionsversuch entscheiden; denn offenbar muss ein Körper von der Formel I in Amidobenzylmalonsäure übergehen, ein nach dem Schema II constituirter aber unter Abspaltung der Benzylgruppe reducirt werden. Das letztere ist nun in der That der Fall. Leitet man Jodwasserstoffgas über gepulverte Benzyl-nitrosomalonsäure, oder übergiesst man diese mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so tritt augenblicklich eine Reduktion unter Jodausscheidung ein und es bildet sich ein furchtbar zu Thränen reizendes Oel, das, durch Waschen mit Natronlauge rein erhalten, die Eigenschaften des Jodbenzyls besitzt. Die Menge des gebildeten Jodbenzyls ist augenscheinlich der angewandten Säure äquivalent. Die Benzylnitrosomalonsäure stellt sich also nach diesem, sowie nach ihrem sonstigen, schon von Conrad beschriebenen Verhalten ganz den übrigen Benzyläthern der Isonitrosokörper,



an die Seite, welche ebenfalls durch Alkalien nicht gespalten, durch Jodwasserstoff aber glatt unter Abspaltung von Jodbenzyl reducirt werden. — Wir beabsichtigen, nun auch die Synthese der Violursäure aus Alloxan und Hydroxylamin zu versuchen.

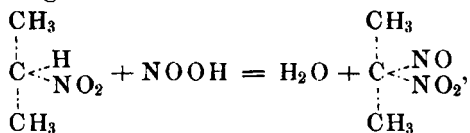
Der Umstand, dass auch die Nitrosomalonsäure ein Isonitrosokörper ist, gestattet nunmehr, die kürzlich von Ceresole und dem Einen von uns angedeutete Regel in bestimmterer Weise auszusprechen. Wir glauben, dass das jetzt vorliegende Material zu den folgenden Schlüssen führt:

Stickstoffverbindungen, die aus der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Gruppe CH_2 hervorgehen, sind stets Isonitrosokörper; sie entstehen gemäss der Gleichung:



Bilden sich aber Stickstoffverbindungen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Gruppe CH , so entstehen, falls diese mit einem leicht verdrängbaren Radical, wie etwa Carboxyl, in Verbindung steht, unter Eliminirung von Kohlensäure u. s. w., ebenfalls Isonitrosokörper mit dem Complex $\text{C}::\text{N} \cdots \text{OH}$; die homologen Acetessigäther geben daher mit salpetriger Säure unter Austritt von

Kohlensäure und Alkohol Isonitrosoverbindungen. — Wirkt dagegen salpetrige Säure auf CH-Gruppen, die nicht mit leicht verdrängbaren Atomcomplexen verbunden sind, so entstehen wahre Nitrosokörper, die die Gruppe C---NO enthalten. Alle aromatischen Nitrosokörper, und in der Fettreihe die Pseudonitrole, deren erster Repräsentant nach der Gleichung entsteht:



gehören in diese Kategorie.

Von Interesse erscheint es nunmehr, das Verhalten der Isobernsteinsäure gegen salpetrige Säure zu untersuchen. Trotz ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Malonsäure kann sie offenbar kein der »Nitrosomalonsäure« analoges Derivat liefern. Sie muss entweder eine wahre Nitrosoverbindung oder, unter Verdrängung von Kohlensäure, Isonitrosopropionsäure, oder endlich ein stickstofffreies Produkt geben. — Versuche zur Prüfung dieser Frage sind im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

Zürich, März 1883.

115. Franz Pfaff: Ueber Reduktion substituierter Phenole.

(Eingegangen am 13. März.)

Im Folgenden erlaube ich mir, über eine von mir beobachtete Anomalie zu berichten, welche sich im Verhalten bromhaltiger Abkömmlinge des Metanitrophenols gegen Zinn und Salzsäure sowie gegen Zinnchlorür zeigt.

Die bezüglichen Versuche wurden ursprünglich zu ganz anderem Zwecke unternommen und waren durch die folgende Erwägung veranlasst:

Hr. Dr. E. Knecht kam durch die auffallende Erscheinung, dass Resorcin beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure ein in seiner alkalischen Lösung fluorescirendes Phtalein giebt, dieses Farbenspiel jedoch beim Orcin ausbleibt und wieder bei dem von ihm dargestellten isomeren Cresorcin auftritt, auf die Vermuthung: dass »Resorcine«, d. h. aromatische Meta-Dioxyverbindungen, beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid nur dann »Fluoresceine« [in alkalischer Lösung fluorescirende Phtaleine] geben, wenn in ihnen der-