

die Cumenylacrylsäure dargestellt hat, in der That eine Isopropylgruppe enthält. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich eine Untersuchung dieser Säure und mehrerer ihrer Derivate schon in Angriff genommen. Ich hoffe weitere Mittheilungen darüber in Bälde machen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium, Januar 1886.

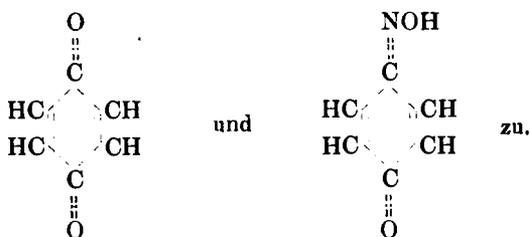
**65. Richard Möhlau: Ueber den Nitrosophenol-
unterchlorigsäureester.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch die verdienstvollen Arbeiten H. Goldschmidt's und seines Mitarbeiters H. Schmid über die Nitrosophenole, nach welchen dieselben ebensowohl als Hydroxylamin- denn als Chinonderivate aufgefasst werden können, hat sich zugleich die zuerst von Fittig¹⁾ vertretene Ansicht Bahn gebrochen, nach welcher die Chinone als Diketone mit molekular-ringförmiger Anordnung der Atomgruppen zu betrachten sind.

Im Sinne dieser Anschauungsweisen kommen dem Benzochinon und dem Nitrosophenol der Benzolreihe die Formeln:



Eine experimentelle Thatsache, welche zu Gunsten der Auffassung des Nitrosophenols als eines Benzochinonoxims spricht, liegt meines Wissens bisher nur in der von H. Goldschmidt²⁾ beobachteten Synthese desselben aus Chinon und salzsaurem Hydroxylamin vor.

¹⁾ Diese Berichte VI, 168.

²⁾ Diese Berichte XVII, 213.

Ich glaube eine solche in der Existenzfähigkeit und dem Verhalten des

Nitrosophenolunterchlorigsäureesters erblicken zu dürfen.

Dieser Körper entsteht mit ausnehmender Leichtigkeit, wenn man bei der R. Schmitt'schen Darstellungsmethode des Chinonchlorimids das Paraamidophenol durch das Paranitrosophenol ersetzt.

Zweckmässig operirt man folgendermaassen:

1 g Nitrosophenol wird in der Wärme in 500 ccm Wasser gelöst, die auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte klare Lösung mit 5 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.185 versetzt und nun aus einer Hahnbürette unter Rühren so lange Chlorkalklösung hinzugefügt, bis der Geruch nach unterchloriger Säure deutlich auftritt. Während dessen hat sich die Flüssigkeit unter Gelbfärbung getrübt und ein Haufwerk feiner, gelber Nadeln abgeschieden. Dieselben werden auf dem Filter gesammelt, möglichst schnell ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.2 g und entspricht, wenn man von der Annahme ausgeht, dass die Bildung der Substanz nach der Gleichung:



erfolgt, der Theorie, welche 1.28 g verlangt.

Wenn man es versucht, den Körper zur weiteren Reinigung umzukrystallisiren, so scheidet man damit an seiner grossen Zersetzlichkeit. Schon an der Luft haucht er fortwährend unterchlorige Säure aus. In Wasser ist er unlöslich, die sonstigen Lösungsmittel, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol nehmen ihn mit Leichtigkeit auf, ohne ihn jedoch ganz unzersetzt wieder auskrystallisiren zu lassen.

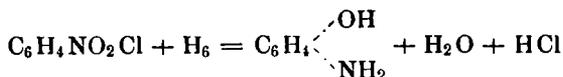
Seine Unbeständigkeit liess mich an der erfolgreichen Ausführung einer Elementaranalyse verzweifeln.

Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass die Verbindung, mit Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, aus dieser Jod abscheidet, wählte ich, um mir über ihre Zusammensetzung Aufschluss zu verschaffen, daher den Weg, welchen Traug. Sandmeyer¹⁾ einschlug, um den Chlorgehalt in dem Aethylunterchlorigsäureester zu bestimmen.

Ich will indessen gleich bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, die Titration mittelst thioschwefligsauren Natriums mit wünschenswerther Schärfe so zu leiten, dass das ausgeschiedene Jod gerade wieder in Lösung ging; ich sah mich vielmehr genöthigt, den Reductionsprocess bis zur Bildung von Amidophenol zu verfolgen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1767. Hr. Sandmeyer scheint es entgangen zu sein, dass vor ihm schon Hr. R. Schmitt diese Verbindung beobachtet hat (vergl. Journ. f. prakt. Chemie 19, 393).

Unter der Voraussetzung, dass letzterer gemäss der Gleichung:



verläuft, beansprucht 1 Molekül des Esters 3 Moleküle Wasserstoff.

Die Titration wurde in nachstehender Weise ausgeführt. In 50 ccm Wasser, in welchen 2 g Jodkalium gelöst und die mit 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.185 versetzt waren, wurden 0.2 g frisch bereiteten und möglichst schnell getrockneten Esters eingetragen, der sofort Jodabscheidung veranlasste. Zur gänzlichen Entfärbung und Lösung wurden 74 ccm einer Lösung von thioschwefligsaurem Natrium verbraucht, von welcher 1 ccm = 0.0127 g J = 0.0001 g H entsprach; es waren zur Reduction demnach 0.0074 g H nothwendig.

	Berechnet	Gefunden
H	3.8	3.7 pCt.

Lassen die Bildungsweise, die angeführten Eigenschaften, das Resultat der Analyse kaum noch einen Zweifel an der Natur dieses Körpers als eines Unterchlorigsäureesters des Nitrosophenols, so wird diese Auffassung durch folgendes Verhalten noch weiter gestützt.

Er explodirt, schnell erhitzt, bei ungefähr 70°, dabei einen Chinongeruch verbreitend. Ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure mit ihm zusammengebracht bewirkt denselben Effect. Er zeigt die Liebermann'sche Reaction.

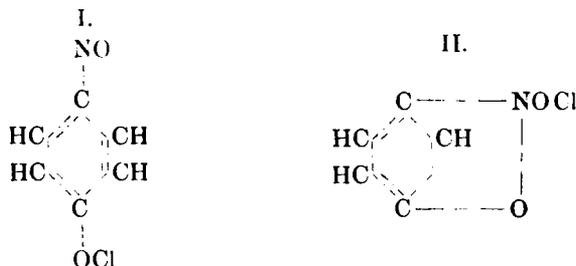
Auf Amine und Phenole wirkt er lebhaft ein. Alkalien regeneriren Nitrosophenol neben unterchloriger Säure

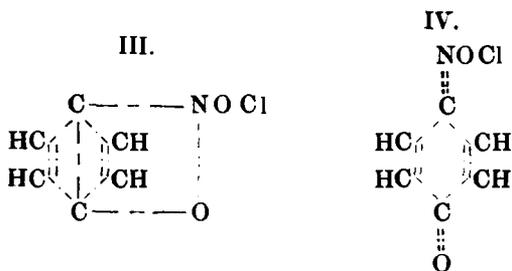


Beim Kochen mit durch Schwefelsäure etwas angesäuertem Wasser spaltet er sich in Chinon, Hydroxylamin und unterchlorige Säure



Wie nun ist diese Verbindung constituirt, welches der vier Schemata:





entspricht ihrer Structur?

Dem Schema I liegt die Auffassung des Nitrosophenols als einer wahren Nitrosoverbindung und der Gedanke zu Grunde, dass mit dem Eintritt der Nitrosylgruppe an Stelle des Parawasserstoffatoms in das Molekül des Phenols das Phenolhydroxyl den Charakter eines Alkoholhydroxyls derart angenommen habe, dass es mit unterchloriger Säure ebenso zu reagiren vermag, wie wir es bei dem Aethylalkohol wahrnehmen. Ist diese Annahme einerseits nicht allzu unwahrscheinlich, so treten ihr doch andererseits auch gewichtige Bedenken entgegen. Denn selbst zugestanden, dass gerade die Anwesenheit der Nitrosylgruppe (in Parastellung) einen derartig modificirenden Einfluss auf die Reactionsweise des Phenols ausübe, so lässt sich doch, um nur eins anzuführen, die oben erwähnte Spaltung des Esters in Chinon u. s. w. auf Grund von Schema I nur gezwungen erklären, während die drei anderen Schemata sowohl die Chinon- als auch die Hydroxylaminbildung in befriedigender Weise zulassen.

Dafür, dass gerade die Oximidogruppe es ist, welche dem Nitrosophenol mit unterchloriger Säure in Reaction zu treten gestattet, spricht aber noch ein anderer Umstand.

Ich habe gefunden, dass das Acetophenonoxim sich mit unterchloriger Säure vereinigt. Ich bin daher der, durch ausgedehntere Untersuchungen, die ich mir hierdurch reserviren möchte, freilich noch zu bestätigenden Ansicht, dass sämtliche Isonitroso- oder Oximidoverbindungen, das Hydroxylamin selbst nicht ausgeschlossen, Unterchlorigsäureester zu bilden im Stande sind.

Für die Constitution des Nitrosophenolunterchlorigsäureesters dürfte daher nur noch die Wahl zwischen Schema II, III und IV zu treffen sein, eine Wahl, welche nicht schwer fällt, wenn man sich der Goldschmidt'schen Synthese des Nitrosophenols erinnert und wenn man die Fähigkeit, mit Hydroxylamin unter Bildung von Wasser und Isonitrosokörpern zu reagiren, als eine besondere Eigenschaft ketonartiger Verbindungen betrachtet.