

aber wesentlich leichter in Wasser löslich als das gelbe. Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

100 ccm Wasser lösen bei 25° ca. 0.03 g gelbes Nitrosoorcins,
100 » » » » 25° » 0.24 » rothes » .

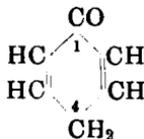
Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass Farmer und Hantzsch die Leitfähigkeit mit einer Lösung des rothen Nitrosoorcins bestimmt haben, während ich eine Lösung der gelben verwendete¹⁾. Freilich könnten sie auch mit einer übersättigten Lösung des α -Nitrosoorcins gearbeitet haben. Es wäre von grossem Interesse, dies zu erfahren, weil der Unterschied in der Leitfähigkeit seine Ursache in der verschiedenen Constitution der Nitrosoorcine haben könnte. Bei Gelegenheit gedenke ich dann die Leitfähigkeit des gelben Nitrosoorcins noch einmal zu bestimmen.

232. Ferdinand Henrich: Ueber die negative Natur ungesättigter Atomgruppen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Im Jahre 1895 hat W. Marckwald²⁾ die negative Wirkung der Aethylengruppe auf ein benachbartes Methylen am Beispiele des Indens constatirt, die Sache aber nicht weiter verfolgt. Unabhängig von ihm habe ich 1898 am chemischen Verhalten des Orcins und Resorcins dieselbe Wirkung abgeleitet und sie beim Glutaconsäureester nachgewiesen³⁾. Schon damals wurde auf die allgemeine Bedeutung dieser Reaction hingewiesen und die Vermuthung ausgesprochen, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol wahrscheinlich deshalb Chinonoxim gebildet wird, weil sich in der tautomeren Form des Phenols



das Ringkohlenstoffatom Nr. 4 zwischen den zwei negativen Aethylengruppen befindet. Stützpunkte hierfür sollten durch das Studium des Esters



¹⁾ Wiener Monatshefte 18, 155 etc.

²⁾ Diese Berichte 28, 1501.

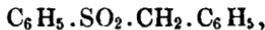
³⁾ Diese Berichte 31, 2103.

gewonnen werden¹⁾. Diese Absicht konnte aber bisher wegen anderer dringender Arbeiten, nicht zur Ausführung gebracht werden. Kürzlich ist nun von J. Thiele²⁾ und W. Wislicenus³⁾ beim Cyclopentadien, Inden und Fluoren auch die Reactionsfähigkeit der Methylengruppe in der Atomgruppierung:

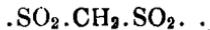


bewiesen worden.

Vor einem Jahre habe ich sodann abgeleitet⁴⁾, dass allen ungesättigten Atomgruppierungen eine gewisse negative Wirkung zukommt. Auch diese Ansicht hat inzwischen neue Bestätigungen erfahren⁵⁾. Schon V. Meyer⁶⁾ prüfte am Beispiele des Phenylbenzylsulfons:



ob die Sulfongruppe die benachbarte Methylengruppe in ähnlicher Weise beeinflusst, wie die Kohlenoxydgruppe im Desoxybenzoïn. Er fand aber, dass sich das oben genannte Sulfon »den typischen Reactionen gegenüber vollkommen indifferent« verhält. Michael gelang es indessen, die Reactionsfähigkeit der Methylengruppe im Phenylsulfonessigester nachzuweisen⁷⁾, und Autenrieth und Wolff⁸⁾ sowie Kötzt⁹⁾ zeigten die »Beweglichkeit der Wasserstoffatome« in cyclischen Sulfonen mit der Atomgruppierung



Eine Bemerkung von A. Hantzsch und H. Kissel¹⁰⁾ muss nun aber den Anschein erwecken, dass die von mir entwickelten Ansichten über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen mit denjenigen im Widerspruch stehen, welche Nef in die Chemie eingeführt und Hantzsch z. Th. adoptirt und erweitert hat. Ich glaube nachweisen zu können, dass sich das Resultat meiner theoretischen Betrachtungen sehr gut mit diesen neueren Ansichten in Einklang bringen lässt.

Es handelt sich um die Thatsache, dass die Wasserstoffatome einer Methylengruppe, die sich neben sogen. negativen Gruppen befindet, bei einer Anzahl von Reactionen durch andere Atomgruppen ersetzt werden. Ueber diese Thatsache ist eine Meinungsver-

¹⁾ Wiener Monatshefte 20, 539.

²⁾ Diese Berichte 33, 666 und 851; vergl. auch Thiele's theoretische Ansichten, Ann. d. Chem. 306, 115 (1899). ³⁾ Diese Berichte 33, 771.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 668.

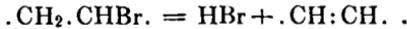
⁵⁾ Vergl. Franz Sachs: »Ueber Condensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten«, diese Berichte 33, 961.

⁶⁾ Diese Berichte 20, 2947. ⁷⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. 60, 96.

⁸⁾ Diese Berichte 32, 1381. ⁹⁾ Diese Berichte 33, 1120.

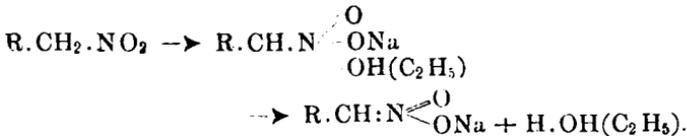
¹⁰⁾ Diese Berichte 32, 3147.

schiedenheit nicht möglich und sie bildete den Ausgangspunkt meiner theoretischen Betrachtungen. Der Streit bewegt sich vielmehr um die Ursache jener Ersetzbarkeit und diese war für meine Entwicklungen nicht von Bedeutung. In Bezug auf die Ursachen jener Ersetzbarkeit stehen zwei Theorien einander gegenüber. Die ältere nimmt an, dass die negativen Gruppen in einer uns räthselhaften Weise jene Wasserstoffatome »auflockern«, sodass sie nicht mehr so fest am Kohlenstoffatom gebunden sind und dadurch leichter »ausgetauscht« werden. Nach der neueren Theorie sind die Wasserstoffatome solcher Methylengruppen an sich reactionsunfähig, wie von Hantzsch und Kissel beim echten Phenylnitromethan gezeigt wird. Jene Wasserstoffatome sind nur im Stande, mit Atomgruppen, welche am benachbarten Kohlenstoffatom hängen, in ähnlicher Weise unter Bildung einer Doppelbindung auszutreten, wie z. B. Bromwasserstoff aus der Atomgruppierung:



Die wirkliche Reactionsfähigkeit kommt vielmehr der tautomeren Form (Isonitro- resp. Enol-Form) zu. Nach der neuen Theorie ist die Reactionsfähigkeit der fraglichen Wasserstoffatome also nur eine scheinbare, resp. indirecte und dadurch hervorgerufen, dass entweder statt der echten Nitroverbindung (Ketoform) die tautomere Isonitroverbindung (Enolform) vorliegt, oder dass die Erstere unter dem Einflusse der Reactionsbedingungen in die Letztere übergeht.

Bei diesem Uebergange der Keto- in die Enol-Form nimmt man ganz allgemein an, dass sich z. B. Na.OH oder Na.OC₂H₅ zunächst an die negative Gruppe anlagern und dass dann H.OH oder HO.C₂H₅ unter Inanspruchnahme der Wasserstoffatome der beeinflussten Methylengruppe abgespalten wird. Hantzsch und Kissel formuliren z. B. den Uebergang von echtem Phenylnitromethan in Isophenylnitromethan in folgender Weise¹⁾:



Es sind somit nach der neuen Theorie auch die echten Nitrokörper (und die ihnen entsprechenden Ketoformen) unter den üblichen Reactionsbedingungen reactionsfähig, aber den primären Angriffspunkt bilden nicht jene Wasserstoffatome, sondern die negativen Gruppen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3137.

²⁾ Thiele's Annahme von Partialvalenzen bei mehrfach gebundenen Atomgruppen macht diese Reactionsfähigkeit sehr anschaulich.

Dieser Angriff beruht immer auf einer Addition an die negative Gruppe, und das setzt voraus, dass die negative Gruppe eine ungesättigte Gruppe ist. Nun habe ich aber (Ber. 32, 668) abgeleitet, dass negative Gruppen stets ungesättigte Gruppen sind. Dies Resultat meiner theoretischen Betrachtungen hatte ich in dem Satze zusammengefasst: »Es scheint somit für ein negatives Radical charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, dass in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, z. B. doppelt oder dreifach gebunden, vorkommen.«

Dies Resultat ist geeignet, der neuen Theorie eine viel weitere Basis zu schaffen, als sie bisher besass, und muss dazu auffordern, alle mehrfach gebundenen Atomgruppen, z. B. auch .CH:N . u. A. im Sinne der Theorie zu prüfen.

Meine Gesetzmässigkeiten habe ich allerdings damals im Sinne der alten Theorie abgeleitet, indessen mit allem Vorbehalt, denn S. 672 heisst es bei den Metallsalzen ausdrücklich, dass »die Frage, ob das Metall an Kohlenstoff oder Sauerstoff etc. gebunden ist«, offen bleiben soll. In einer im August letzten Jahres erschienenen Untersuchung: »Ueber den Glutaconsäureester I¹⁾«, sind die Formeln ebenfalls im Sinne beider Theorien gegeben.

Ohne mich für die Alleinberechtigung der einen oder anderen Theorie aussprechen zu wollen, möchte ich betonen, dass im Sinne der von mir gegebenen Definition der negativen Gruppen die Thatsache, dass z. B. die Wasserstoffatome des Methylenchlorids und andere ähnliche Verbindungen nicht »ersetzbar« sind, eine natürliche Erklärung finden würde.

233. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

[I. Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Während das Verhalten tertiärer Amine gegen Halogenalkylverbindungen schon seit längerer Zeit eingehend untersucht worden ist, scheint man über das Verhalten dieser Basen gegen Halogencyanverbindungen noch gar nichts zu wissen. Nachdem ich mich durch einige Vorversuche von der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit der verschiedensten Nitrilbasen gegen Halogencyan überzeugt hatte, unter-

¹⁾ Wiener Monatshefte 20, 539 (1899).