

ist, dessen Dampfdichte noch unbekannt ist, so schien es mir der Mühe werth, zu versuchen, ob nicht das Meyer'sche Legirungsverfahren zu einem günstigen Resultate führen werde. Auch hier dient zwar Schwefeldampf zur Erhitzung, allein die zu verdampfende Substanzmenge ist eine sehr kleine, und grade die Unmöglichkeit, die für das Deville-Troost'sche Verfahren erforderlichen grösseren Mengen mittelst einer, doch immerhin begrenzten Schwefelmenge vollständig zu verdampfen hatte die früheren Versuche vereitelt. Für den Versuch stellte Hr. Prof. Gräbe ein in seinem Laboratorium dargestelltes, fast weisses Präparat freundlichst zur Verfügung, welches ich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol verwandte.

S = 0.0517 Gr.,	a = 293.7 Gr.,	r = 160 Gr.,
q = 0.7 Gr.,	P = 718 Mm.,	p = 39 Mm.
	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	7.89	7.95.

Zürich, Pr. V. Meyer's Laboratorium.

528. Victor Meyer: Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper.

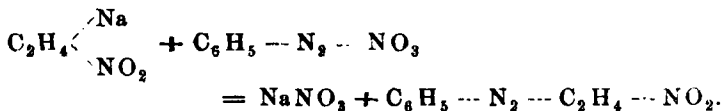
Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Das vollkommen gleiche Verhalten, welches der Acetessigäther und das Nitroäthan gegen Natrium zeigen, legte mir die Vermuthung nahe, dass der Kalium- oder Natriumacetessigäther auch die beiden besonders charakteristischen Reactionen des Natriumnitroäthans, die gegen salpetrige Säure und gegen salpetersaures Diazobenzol, in analoger Weise zeigen werde. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Azophenylacetessigsäure.

Natriumnitroäthan reagirt bekanntlich mit Diazobenzolsalzen nach der Gleichung: ¹⁾

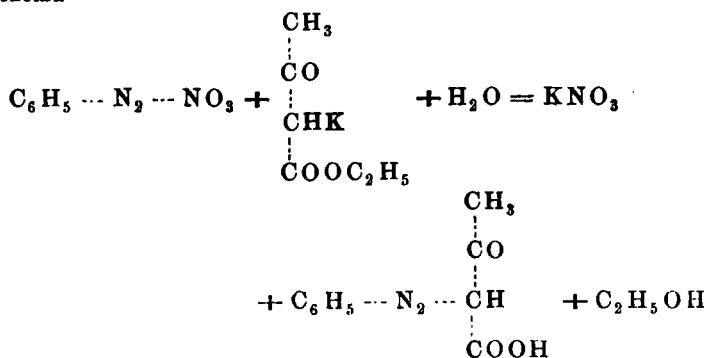


Acetessigäther wirkt analog. Löst man Acetessigäther (1 Mol.) in verdünnter Kalilauge (1 Mol.) und vermischt die Lösung mit einer stark verdünnten Lösung von salpetersaurem Diazobenzol, (bereitet durch Lösen von Anilin (1 Mol.) in verdünnter Salpetersäure (3 Mol.)

¹⁾ V. Meyer und G. Ambühl, diese Berichte VIII, 751.

und Hinzufügen einer Lösung von käuflichem, titrirtem Kaliumnitrit (1 Mol.)), versetzt die entstandene Flüssigkeit mit überschüssiger, verdünnter Kalilauge, filtrirt von einem ausgeschiedenen, rothen Harz und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht eine voluminöse gelbe Fällung. Der Niederschlag wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so schön goldgelbe, atlasglänzende, verfilzte Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als durchsichtige Tafeln erweisen. Der reine Körper löst sich sowohl in Alkohol als in Alkalien gelb, während er, wenn noch nicht umkrystallisirt, rothe Lösungen giebt. Er hat die Eigenschaften einer Säure und wird aus alkalischer Lösung durch Schwefelsäure in hell schwefelgelben Flocken gefällt. Seine Salze sind hellgelb und theilweise schön krystallisirt. In conc. Schwefelsäure ist er mit tiefgelber Farbe löslich.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 154° — 155° . Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_{10}N_2O_3$, und es kann die Reaction daher durch das Schema



ausgedrückt werden.

Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung ergaben:

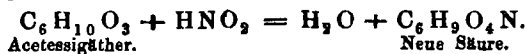
	Berechnet.	Gefunden.	
C	58.2	58.04	58.00
H	4.9	5.03	5.14
N	13.6	13.53	13.43 13.7.

Sollte diese Substanz, mit deren Untersuchung Hr. Mallebrein beschäftigt ist, die für die Derivate des Acetessigesters charakteristischen Spaltungen zeigen, so wäre die Bildung einfacher, gemischter Azokörper zu erwarten, deren Radicale theils der aromatischen, theils der Fettreihe angehören.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther.

Vermischt man eine Lösung von Acetessigäther in stark verdünnter Kalilauge mit salpetrigsaurem Kali und fügt unter Abkühlung langsam

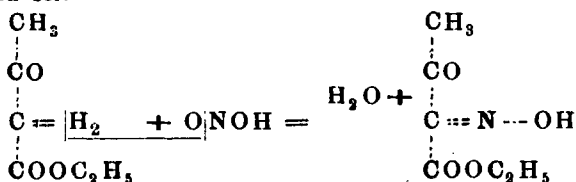
verdünnte Schwefelsäure hinzu, so resultirt eine Lösung, die sich mit Alkalien intensiv gelb färbt. Nach Uebersättigung mit Kali und darauf folgendem Ansäuern wird mit Aether extrahirt. Diesen vorsichtig abdestillirt, hinterlässt ein durchsichtiges Oel, das von Wasser und etwas unzersetztem Acetessigäther durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure befreit wird. Obwohl die Eigenschaften desselben, — es zersetzt sich beim Versuche es zu destilliren — eine weitere Reinigung nicht gestatten, so ist doch der Verlauf der Reaction ein so glatter, dass die Säure sofort erhalten wird. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $C_6H_9O_4N$ und die Reaction verläuft also nach dem Schema:



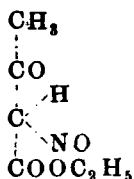
	Berechnet.	Gefunden.	
C	45.28	45.65	—
H	5.66	5.73	—
N	8.80	8.62	8.73.

Trotz der Uebereinstimmung der analytischen Daten mit der Theorie beabsichtige ich indess die Zusammensetzung der Säure, als eines nicht destillirbaren Oels, noch durch Analyse krystallisirbarer Derivate zu controliren. Solche erwarte ich vom Methylacetessigäther, welcher mit salpetriger Säure ein schön krystallisirendes Produkt giebt.

Die vollkommene Analogie, welche die Entstehung der Säure mit der der Aethylnitrosäure zeigt, legt den Gedanken nahe, dass die empirische Entstehungsgleichung in folgendes reactionelle Schema aufzulösen sei:



Es ist indessen auch denkbar, dass sich die Säure als eine Nitrosoverbindung der Formel

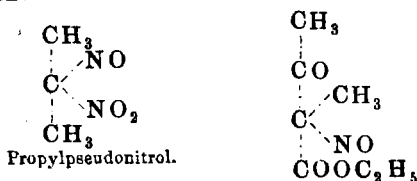


erweist.

Was ihre Eigenschaften anbelangt, so bildet sie ein durchsichtiges Oel, welches mit Wasser nicht mischbar ist und in demselben unter-

sinkt. in Alkalien löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, welche beim Ansäuern verschwindet. Krystallisirte Salze habe ich noch nicht erhalten. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Verbindung unter Bildung eines im Aether löslichen, krystallisirten Körpers gespalten. Mit Phenol und conc. Schwefelsäure giebt sie sogleich eine tief orange-rotte Lösung, aus welcher Wasser goldgelbe Flocken fällt.

Von Interesse wird es sein, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Methyl- oder Aethylacetessigäther zu studiren. Wie die secundären Nitrokörper mit salpetriger Säure Pseudonitrole (Nitroso-substitutionsprodukte) geben, so werden höchst wahrscheinlich die secundären Acetessigester den Pseudonitrolen vergleichbare Nitrosoderivate erzeugen:



Die Spaltung derartiger Körper im Sinne der von Wislicenus in seinen schönen Untersuchungen über Acetessigester gegebenen Reactionen stellt allgemeinere Wege zur Gewinnung von Nitrosokörpern der Fettreihe in Aussicht.

Die Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Acetessigester beabsichtigen ich gemeinsam mit Hrn. Züblin fortzuführen.

529. W. Michler und A. Gradmann: Zur Kenntniss des Dimethylanilins.

(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Vor einem Jahre theilten wir gelegentlich die Beobachtung mit¹⁾, dass Chlorbenzyl und Dimethylanilin sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer krystallinischen Masse verbinden. Die nähere Verfolgung dieses Processes unternahmen wir, um zu prüfen, ob das Chlorbenzyl, wie nach unseren Versuchen das Benzoylchlorid, direct in den Benzolkern des Dimethylanilins eingreift oder ob zuvor ein Ammoniumchlorid entsteht. Wir konnten die so angedeuteten isomeren Verbindungen beide rein erhalten. In der Kälte entsteht ein Ammoniumsalz, in der Hitze das Salz einer flüchtigen Base. Werden gleiche Moleküle Chlorbenzyl und Dimethylanilin vermischt, so verwandelt sich das Gemenge nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in eine feste Krystallmasse. Durch Waschen mit Aether lässt sich leicht das

¹⁾ Diese Berichte IX, 1915.