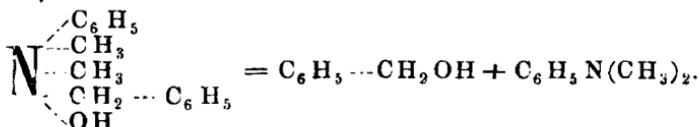


Verhalten der freien Ammoniumbase bei trockener Destillation.

Wird die Ammoniumbase trocken destillirt, so erhält man ein Destillat, das theils in Salzsäure theils in Aether löslich ist, dasselbe wurde mit Salzsäure angesäuert und hierauf mit Aether ausgezogen. Die ätherische Flüssigkeit gab bei der Fractionirung ein Destillat, das den Siedepunkt sowie den charakteristischen Geruch des Benzylalkohols zeigte.

Aus der salzsauren Lösung konnte mit Platinchlorid ein Doppelsalz bereitet werden, das bei der Analyse einen Plattingehalt von 29.71 pCt. ergab, während das Platindoppelsalz des salzsauren Dimethylanilins 30.21 pCt. Pt enthält.

Die Ammoniumbase spaltet sich also glatt in Benzylalkohol und Dimethylanilin



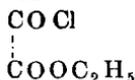
Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

530. W. Michler und U. Hanhardt: Ueber Dimethylamidophenylglyoxalsäure.

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

Schon vor längerer Zeit haben wir die Einwirkung des Henry'schen Chlorids der Aethylglyoxalsäure auf Dimethylanilin untersucht, in der Absicht zu einer aromatischen Ketonsäure zu gelangen. Die Arbeiten Claisen's über Phenylglyoxyssäure und Hübner's und Buchka's über Phenoxylsäure waren damals noch nicht bekannt und die erste Notiz des Einen von uns über das Dimethylamidosubstitutionsprodukt der Phenylglyoxyssäure, welche letztere Claisen's schöne Untersuchungen seither näher kennen gelehrt haben, erschien kurze Zeit vor den ersten Publicationen Claisen's und Hübner's¹⁾.

Zwei Moleküle Dimethylanilin wurden auf dem Wasserbade erwärmt und in kleinen Portionen ein Molekül des Chlorids

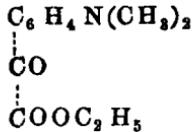


eingetragen, dann wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und das überschüssige

¹⁾ Vgl. Michler, diese Berichte X, 404; Claisen, X, 429; Hübner und Buschka, X, 479.

Dimethylanilin mit Wasserdämpfen weggekocht. Der neue Körper setzt sich beim Erkalten als krystallisirte Masse ab und wird behufs weiterer Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und wenn nöthig noch mit etwas Thierkohle gekocht. Man erhält so hübsche, gelbe Blättchen von der Farbe der Pikrinsäure, deren Schmelzpunkt bei 95° C. liegt.

Die Analyse gab Zahlen, welche für die Formel



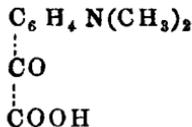
stimmt.

	Berechnet.	Gefunden.
C	65.15 pCt.	65.21 pCt.
H	6.83 -	7.02 -
N	6.33 -	6.09 -

wonach die Verbindung als der Aethyläther einer Dimethylamidophenylglyoxyssäure anzusprechen ist.

Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und ist in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Wasser wird er nicht zersetzt; dagegen ist er nicht unzersetzt destillirbar. Durch Alkalien wird er leicht verseift.

Um die freie Säure



zu erhalten, wurde mit Baryt verseift, dann das Bleisalz bereitet, und dies, in Wasser suspendirt und unter Kochen mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde beim Eindampfen die Säure in kleinen, gelblichen Blättchen oder Nadeln erhalten. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, schwieriger jedoch in Aether und Chloroform.

Der Schmelzpunkt liegt bei 187°.

Von den Salzen wurden das Natron- und Barytsalz analysirt.

Das Natronsalz wurde dargestellt durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Natronhydrat. Es bildet kleine weisse Nadeln. Das bei ca. 150° C. getrocknete Natronsalz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Na	10.69 pCt.	10.24 pCt.

Das Barytsalz, erhalten durch Verseifen des Aethers mit Barythydrat, bildet farblose Blättchen. Es wurde ebenfalls bei ca. 150° C. getrocknet und ergab

Berechnet.

Gefunden.

Ba 26.21 pCt.

25.91 und 26.45 pCt.

Von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes standen wir ab, da der von Claiten eingeschlagene Weg in einfacherer Weise zur Gewinnung aromatischer Ketonsäuren führt.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

531. Jul. Züblin: Ueber Normalnitrobutan.

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

Die in der Correspondenz aus Zürich, Heft 12 des laufenden Jahres dieser Berichte, angekündigte Arbeit über Normalnitrobutan hat ihren Abschluss gefunden und ich erlaube mir hiermit die Ergebnisse derselben mitzuthemen.

Als Ausgangsmaterial diente mir Normalbutylalkohol, den Hr. Prof. V. Meyer der Güte des Hrn. Fitz in Strassburg verdankte. Der Alkohol wurde auf die übliche Art in Normalbutyljodür (Siedep. 124—127° uncorr.) übergeführt und dieses sodann in

Normalnitrobutan.

Dasselbe erhielt ich durch Einwirkung von Silbernitrit auf das Jodür, entsprechend der Darstellungsmethode der niederen Homologen, jedoch in etwas abweichender Weise. In das gekühlte Normalbutyljodür wurde das Silbernitrit sehr allmählig (während ca. 24 Stunden) in kleinen Antheilen eingetragen unter Vermeidung jeder Erwärmung. Das Reactionsprodukt wurde in Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb ein gelbes Oel, ein Gemisch von Nitrokörper und Nitrit, welches fractionirt wurde. Die Ausbeute betrug etwa 53 pCt. an Nitrokörper.

Normalnitrobutan bildet eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche auf Wasser schwimmt und bei 151—152° C. (corr.) unzersetzt destillirt; sein Dampf zeigt keine Neigung zu explodiren; es ist eine schwache Säure, löst sich in conc. Kalilauge auf und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Die Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.
C	46.60	46.63
H	8.73	8.76

Reduction.

Als normales Nitrobutan musste dasselbe bei der Reduction Normalbutylamin liefern. Der Versuch bestätigte dies. Nitrobutan mit Zinn und Salzsäure behandelt, liefert nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen derselben eine weisse, zer-