

ist es wahrscheinlich, dass dieselbe von ziemlich grosser Hülfe sein wird zur Aufstellung der Constitution mancher Bromsäuren.

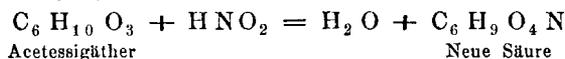
Das Studium des festen Körpers, der sich bildet, wenn Dibromäthylen der Luft ausgesetzt bleibt, wird der Gegenstand einer nächsten Mittheilung sein. Bis jetzt betrachte ich diesen Körper als ein durch unvollständige Oxydation des Dibromäthylens, resultirendes Oxydationsprodukt.

Vevey, den 5. Februar 1878.

#### 74. Victor Meyer und J. Züblin: Ueber Nitrosoverbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor Kurzem erhielt der Eine von uns durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther eine ölige nicht flüchtige Säure von der Formel  $C_6 H_9 O_4 N$ , welche nach der Gleichung:



entsteht. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung hat uns eine Klasse von Körpern kennen gelehrt, welche in gleichem Maasse durch die Leichtigkeit, mit welcher sie sich bilden, wie durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind.

##### Nitrosoacetessigäther.

Die erwähnte ölige Säure war von uns oftmals dargestellt und immer als schweres gelbliches Oel erhalten worden, welches auch beim Abkühlen auf  $-25^{\circ}$  nicht erstarrte; eine kleine Probe der Säure aber, welche Monate lang gestanden hatte, fand sich eines Tages mit einer blättrigen Krystallisation durchsetzt. Mit Hülfe dieser Krystalle ist es uns dann gelungen, beliebige Quantitäten zur Krystallisation zu bringen. Die krystallisirte Säure zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Oel, welches also die Eigenschaft, flüssig zu bleiben, einer sehr kleinen durch die Analyse nicht mehr nachweisbaren Verunreinigung verdankt.

Um die Säure  $C_6 H_9 O_4 N$  in grösserer Menge zu gewinnen, löst man Acetessigäther in 1 Mol. verdünnter Kalilauge, fügt genau 1 Mol.  $KNO_2$  hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (unter Vermeidung von Erwärmung), macht dann wieder mittelst Kali alkalisch und extrahirt die gelbe Lösung mit Aether; so gewinnt man zunächst den unangegriffenen Acetessigäther wieder, welchen wegen seiner schwach sauren Natur auch alkalische Lösungen abgeben. Die Lösung wird dann angesäuert und abermals wiederholt mit Aether extrahirt. Die bei vor-

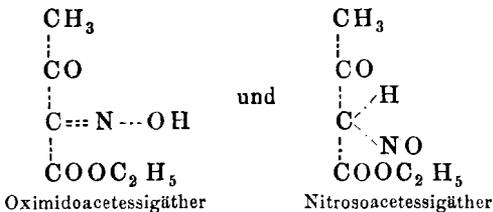
sichtigem, rechtzeitig unterbrochenem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Säure wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die ganze Operation wird in stark verdünnter Lösung ausgeführt. So geben z. B. 50 Gr. Acetessigäther 12 Gr. unangegriffen zurück und 35 Gr. ölige Säure. Um die Säure krystallisirt zu erhalten, muss man im Besitze einiger Krystalle desselben sein, wenn anders man nicht Monate lang vergeblich warten will. Wir verfahren so, dass wir das Oel an einem kühlen Ort in flache Schalen vertheilt über Schwefelsäure stehen lassen. Dann werden in jede Schale einige der zufällig erhaltenen Krystalle gebracht und nun heftig umgerührt. Im Verlaufe von 1 bis 2 Tagen ist dann das Oel mit einer reichlichen Krystallisation erfüllt. Die Krystalle werden auf dem Pumpenfilter gut abgesaugt, dann scharf gepresst und aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt; auch hierbei ist es gut, sich gegen etwaiges Ausbleiben der Krystallisation durch Aufbewahren einiger Krystalle sicher zu stellen.

Aus Chloroform krystallisirt, bildet die Säure harte, glasglänzende Säulen, in Alkohol, Aether, Chloroform äusserst leicht, in Wasser schwieriger löslich. Zuweilen erhält man durchsichtige centimeterdicke Prismen, die wie Glaubersalzkrystalle aussehen. Sie ist vollkommen farblos und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Sie schmilzt bei 52—54° C. zur wasserhellen Flüssigkeit, die beim Versuche, sie zu destilliren, total zersetzt wird. Die Substanz besitzt auch im reinen Zustande grosse Neigung zur Ueberschmelzung. Unter Wasser verflüssigt sie sich schon bei Zimmertemperatur. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer.

Die Analyse der Krystalle ergab:

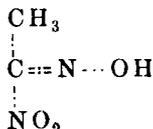
	Berechnet.	Gefunden.
C	45.28	45.22
H	5.66	5.90
N	8.80	9.03.

Bezüglich der Constitution der Säure ist zwischen den Formeln:



zu wählen. Ohne die Frage jetzt schon definitiv entscheiden zu können, halten wir doch aus verschiedenen Gründen die Auffassung als Nitrosoverbindung für die wahrscheinlichere. Zunächst spricht der Umstand, dass Chloracetyl nicht auf den Körper einwirkt, gegen die Annahme der Oximidgruppe  $\equiv \text{N} \cdots \text{OH}$ . Denn nicht nur

werden alle 3 H-Atome des Hydroxylamins bei Einwirkung von Säurechloriden leicht substituirt, sondern auch eine wahre Oximidosäure, die Aethylnitrosäure



reagirt mit äusserster Lebhaftigkeit auf Chloracetyl. Auch die weiter unten erwähnten Reactionen der Säure scheinen für die Auffassung als Nitrosoacetessigäther zu sprechen. Reductionsversuche werden hoffentlich bestimmte Anhaltspunkte gewähren. Diese, sowie die weitere Untersuchung des Körpers sind im Gange.

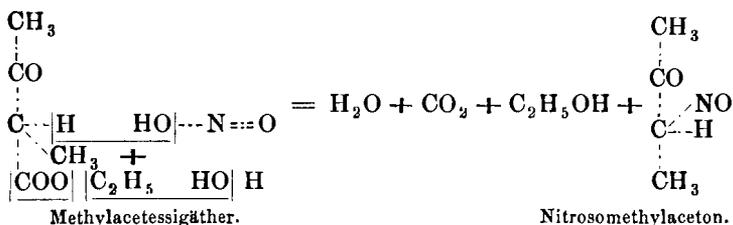
#### Nitrosomethylaceton.

Methylacetessigäther  $\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{C}(\text{CH}_3)\text{H} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus Natracetessigäther mit Jodmethyl erhalten, ward in der oben für Acetessigäther beschriebenen Weise mit salpetriger Säure behandelt. Da indessen die Homologen des Acetessigäthers sich viel schwieriger als er selbst in wässrigem Kali lösen, so ist hier die Auflösung durch Schütteln mit ziemlich viel überschüssiger verdünnter Kalilauge zu bewirken. Im Uebrigen wird wie oben verfahren, man arbeitet in verdünnter Lösung, so dass auf 5 Gr. Methylacetessigäther im Ganzen ca. 400—500 Cc. Flüssigkeit kommen; es muss hierbei mit Vorsicht operirt werden, da sonst leicht Zersetzungsprodukte erhalten werden. Auch hier wird der unangegriffene Methylacetessigäther durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether wieder gewonnen. Der saure Aetherauszug, vorsichtig durch Destillation vom grössten Theil des Aethers befreit und dann über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen, giebt eine weisse Krystallmasse, welche, wenn nöthig, mittelst der Saugpumpe gesammelt oder direct zwischen Filtrirpapier gepresst wird. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper völlig rein. Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ .

	Berechnet.	Gefunden.
C	47.52	47.43
H	6.93	7.29
N	13.86	14.13

Der Körper ist als Nitroso-Aethylmethylketon oder Nitrosomethylaceton zu bezeichnen.

Die Reaction ist leicht verständlich; wie der Methylacetessigäther selbst in Kohlensäure, Alkohol und Aethylmethylketon gespalten wird, so zerfällt hier das, offenbar zunächst gebildete Nitroso-derivat desselben unter Bildung von Nitroso-Aethylmethylketon. Die Umsetzung verläuft also folgendermaassen:



Was die Ausbeute anbetrifft, so erhält man von 5 Gr. Methylacetessigäther zunächst ca. 2 Gr. unangegriffen zurück und ca. 1½ Gr. Nitrosokörper. Nitrosomethylaceton löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und krystallisirt daraus in weissen Prismen. Aus Wasser, in dem es weniger löslich, krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättern, die Aehnlichkeit mit Elaëdinsäure zeigen. Es besitzt einen eigenthümlichen, süsslichen Geruch, schmilzt bei 74° C., erstarrt beim Abkühlen sofort und siedet unzersetzt bei 185 bis 186° C. (corr.)

Man hat bisher noch von keinem Nitrosokörper, welcher die NO-Gruppe in Kohlenstoffbindung enthält, das Molekulargewicht ermittelt, da die bisher bekannten Vertreter dieser Körperklasse nicht unzersetzt flüchtig sind. Wir haben daher die Dampfdichte des Nitrosomethylacetons bestimmt, welche die Molekularformel C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N bestätigte. Die Bestimmung wurde im Schenkelapparat im Dampfe von Aethylbenzoat (207.5°) ausgeführt:

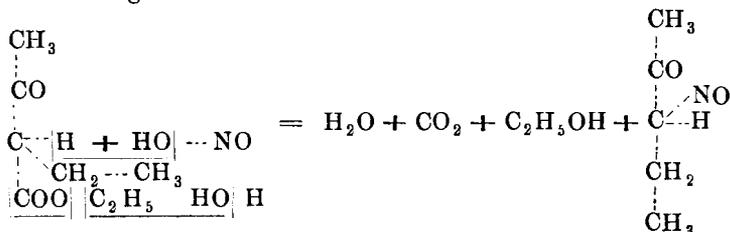
	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N.	Gefunden.
Dampfdichte	3.49	3.51

Der Körper hat saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Der Dampf der Substanz wird beim Ueberhitzen bis 253° C. kaum merklich zersetzt. Bezüglich der Bereitung desselben ist noch zu bemerken, dass bei selbst anscheinend geringfügigen Abweichungen im Darstellungsverfahren (z. B. Anwendung von nur 1 Mol. Kali in alkohol. Lösung etc.) durchaus andere, ebenfalls krystallisirte Verbindungen entstehen, die wir zum Theil bereits rein erhalten haben.

Das nächst höhere Homologe des Nitrosomethylacetons, das

#### Nitrosoäthylaceton

entsteht genau in der gleichen Art aus Aethylacetessigäther, nach der Gleichung:



und wird in derselben Weise gereinigt. Es bildet weisse, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht lösliche Krystalle. Der Körper krystallisirt am schönsten aus kaltem Wasser, in welchem er ziemlich schwierig löslich ist. Er schmilzt bei 53—55<sup>o</sup> und erstarrt nach dem Erkalten sofort krystallinisch; bei Atmosphärendruck destillirt, wird er zum geringen Theile zersetzt. Er löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe. Die Analyse ergab:

	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N.	Gefunden.
C	52.17	52.17
H	7.83	7.93
N	12.17	12.03.

Die Substanz kann nach ihrer Bildungsweise als Nitrosoäthylaceton oder Nitrosomethylpropylketon bezeichnet werden.

#### Reactionen der beschriebenen Nitrosokörper.

In ihren Reactionen zeigen die beschriebenen Körper grosse Uebereinstimmung. In Alkalien lösen sie sich mit derselben gelben Farbe. Mit Phenol und conc. Schwefelsäure geben sie intensiv rothe Lösungen (also auffallenderweise nicht die Liebermann'sche Reaction; die letztere zeigt eines der oben erwähnten Zersetzungsproducte des Nitrosomethylacetessigäthers).

Nitrosoacetessigäther giebt eine mehr orangerothe, die beiden Nitrosoketone genau dieselbe corallinrothe Lösung. Mit Anilin und Eisessig (Baeyer'sche Reaction) reagiren die drei Körper in genau derselben, sehr charakteristischen Weise. In Anilin gelöst geben sie auf Zusatz von Eisessig sofort eine feurig saffraninrothe Lösung, deren Farbe beim Erwärmen matt gelbroth wird, um auf Zusatz von mehr Eisessig wieder in der ursprünglichen Schönheit aufzutreten. Diese, sowie die sonstigen Reactionen der beschriebenen Körper sollen näher untersucht werden.

Zürich, Februar 1878.

#### 75. W. Ramsay u. J. J. Dobbie: Zur Kenntniss des Chinins und der verwandten Alkaloide.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Obwohl sich manche Chemiker mit dem Verhalten des Chinins gegen verschiedene Reagentien beschäftigt haben, ist es doch bis jetzt nicht gelungen irgend ein einfaches Spaltungsprodukt daraus zu gewinnen. Die Reactionen, die bis jetzt entdeckt worden sind, haben vielmehr den Zweck gehabt, dieses Alkaloïd von anderen zu unterscheiden und dasselbe zu identificiren, als Licht auf seine Constitution