

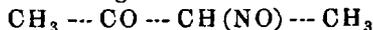
Grundlage für die allgemeinere Betrachtung der fractionirten Destillation einer Mischung verschiedener Substanzen, bei welcher Operation in vielen Fällen Das, was factisch statt hat, innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen Dem entspricht, was jene Darstellung lehrt. — An Das zu erinnern, was bezüglich der Mengenverhältnisse, nach welchen innerhalb desselben Raumes zwei Substanzen zusammen verdampfen, vor 15 Jahren dargelegt war, erscheint mir desshalb als nützlich, weil es in unserer Zeit da fehlt, wo es wohl stehen sollte. Im Jahresbericht für 1863 ist über Hrn. Wanklyn's Mittheilung berichtet, bezüglich der Berthelot'schen aber in Betreff der allgemeineren Resultate gesagt, dass Dieser zu einem völlig gleichlautenden Ergebniss gekommen sei (was nicht der Fall ist). In der Naumann'schen allgemeinen und physikalischen Chemie finde ich (ich habe S. 570 ff. nachgesehen) darüber Nichts, wenn gleich Hrn. Berthelot's Aufsatz bei Anführung einiger experimentaler Resultate Desselben citirt ist, und im Artikel „Destillation, nasse“ des neuen Handwörterbuchs der Chemie nur die Angabe (II, 952), nach Wanklyn sei die Menge der einen und der anderen gleichzeitig destillirenden Flüssigkeit abhängig von der relativen Menge derselben im Siedegefäss, von der Dampfdichte und von der latenten Wärme des Dampfes.

Heidelberg, den 28. März 1878.

167. Victor Meyer u. Jul. Züblin: Ueber Nitrosoverbindungen der Fettreihe. II.

(Eingegangen am 28. März.)

In unserer vorigen Mittheilung über Nitrosoverbindungen der Fettreihe¹⁾ beschrieben wir u. A. das, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylacetessigäther entstehende Nitrosoketon



und bemerkten, dass bei anscheinend ganz unwesentlicher Abänderung des Darstellungsverfahrens durchaus andere Substanzen entstehen. Wir haben nun zunächst festgestellt, unter welchen Bedingungen die verschiedenen Körper entstehen, und es hat sich gezeigt, dass man aus Methylacetessigäther und salpetriger Säure nach Willkür drei verschiedene Körper erhalten kann, nämlich:

1) Nitrosomethylacetone $\text{CH}_3 \text{--- CO --- CH (NO) --- CH}_3$, entsteht, ganz wie wir es angegeben, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf in überschüssigem wässrigem Kali (ca. 3 Mol.) gelöstem Methylacetessigäther.

¹⁾ Diese Berichte XI, 320.

2) Nitrosopropionsäureäther $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$, bildet sich aus Methylacetessigäther, der in 1 Mol. alkohol. Kali gelöst und dann mit Wasser versetzt ist, und salpetriger Säure.

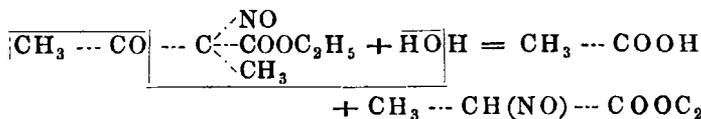
3) Nitrosopropionsäure $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOH}$ wird erhalten, wenn genau wie sub 2 gearbeitet, aber die mit salpetriger Säure behandelte und dann alkalisch gemachte Lösung nicht sofort weiter behandelt, sondern zuvor einige Tage stehen gelassen wird.

α -Nitrosopropionsäureäther $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$.

2 Th. Kali werden in 3 Th. Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit ziemlich viel Alkohol versetzt, sodass eine klare Lösung entsteht, dann 5 Th. Methylacetessigäther hinzugefügt; nun wird stark mit Wasser verdünnt, 5.5 Th. käufliches 55procentiges Kaliumnitrit (d. i. die dem Methylacetessigäther äquivalente Menge) in wässriger Lösung hinzugefügt, mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Kali alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Aether wird nun der unangegriffene Methylacetessigäther zurückgewonnen, dann die Flüssigkeit wiederum angesäuert und von Neuem mehrmals mit Aether extrahirt. Der Aether wird grösstentheils abdestillirt, der Rest über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen, wozu längere Zeit, mindestens ein Tag erforderlich. Es hinterbleiben dann zolllange, durchsichtige Prismen, welche mit Oel und Essigsäure durchtränkt sind. Durch Absaugen, Pressen zwischen Fliesspapier und einmaliges Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Substanz rein. Die Analyse ergab:

	Berechnet für Nitrosopropions. Aether	Gefunden
C	45.80	45.93
H	6.87	7.09
N	10.69	10.71.

Die Reaction ist leicht verständlich; während, wie wir früher mitgetheilt, der Nitrosomethylacetessigäther in wässrig alkalischer Lösung die gewöhnliche Kohlensäure-Ketonspaltung zeigt, und so ausschliesslich Nitrosomethylaceton erzeugt, findet beim Arbeiten in der eben angegebenen Weise die, nach Wislicenus die Ketonspaltung sonst stets begleitende „Säurespaltung“, d. h. der Zerfall in Essigsäure und eine substituirte Fettsäure allein statt.



Der α -Nitrosopropionsäureäther bildet prachtvoll atlasglänzende, lange Prismen oder Nadeln. Er schmilzt bei 94° C. und siedet unter

geringer Zersetzung bei 233° C. (corr.). Er besitzt saure Eigenschaften, die offenbar durch die Gruppe $C \begin{array}{l} \text{---NO} \\ \text{---H} \end{array}$ veranlasst sind; seine Alkalilösungen sind indessen nicht, wie die der beschriebenen Nitrosoketone, gelb, sondern farblos. Mit Phenol und conc. H_2SO_4 giebt er, entgegen dem Verhalten des Nitrosoketons, keine Farbenreaction. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether etc., auch aus warmem Wasser lässt er sich umkrystallisiren. Beim Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge wird er verseift und Aether entzieht der angesäuerten Lösung die weiter unten beschriebene α -Nitrosopropionsäure.

Die Ausbeute an Nitrosopropionsäureäther beträgt etwa 2.5 Gr. auf 15 Gr. Methylacetessigäther.

α -Nitrosopropionsäure $CH_3 \text{---} CH(NO) \text{---} COOH$.

Die Darstellung geschieht, wie schon gesagt, wie die des Aethers, nur mit dem Unterschiede, dass man die mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure behandelte und dann mit Kali übersättigte Lösung vor dem zweimaligen Ansäuern 2 bis 3 Tage stehen lässt. Die alsdann mit Schwefelsäure übersättigte Lösung wird mehrmals mit viel Aether extrahirt, welcher alsdann, nach theilweisem Abdestilliren, beim längeren Stehen über Schwefelsäure eine mit Flüssigkeit durchtränkte, feinkörnige Krystallmasse hinterlässt. Diese wird abgepresst und durch einmaliges Umkrystallisiren chemisch rein erhalten; es gelingt dies sehr leicht, selbst wenn die rohe Säure, wie zuweilen der Fall, noch Beimengungen ihres Esters u. s. w. enthält; sie ist nämlich in Aether, selbst siedendem, schwer löslich und kann daher durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Aether leicht von den in Aether sehr löslichen Beimengungen befreit werden.

	Berechnet für Nitrosopropionsäure	Gefunden
C	34.95	35.33
H	4.85	5.15
N	13.59	13.83

Die Säure bildet kleine, körnige weisse Krystalle, welche sich von dem zuvor beschriebenen Körper durchaus unterscheiden. Weder schmelzbar noch flüchtig, zersetzt sie sich plötzlich bei 177° C. unter heftiger Gasentwicklung und lebhaftem Aufkochen. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie keine Farbenreaction. Sie löst sich in Alkalien farblos und zersetzt kohlensaure Salze; so löst sie sich in Soda unter Aufbrausen. In Aether ist sie sehr schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer. In gerade der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, giebt sie mit Silbernitrat einen flockigen weissen Niederschlag von

Nitrosopropionsaurem Silber $CH_3 \text{---} CHNO \text{---} COO Ag$, welches ein in Wasser unlösliches, gegen Licht wenig empfindliches

Pulver bildet. Beim Erhitzen zersetzt es sich rasch unter Aufblähen, ohne indessen zu detoniren.

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.43	51.33

Die sonderbare Entstehung der Säure beim Stehenlassen der alkalischen, zur Darstellung des Esters dienenden Lauge ist offenbar ein langsam bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehender Verseifungsprocess.

Nitrosoacethylaceton.

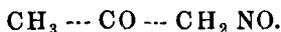
Die Darstellung dieses Körpers aus Aethylacetessigäther, wässerigem Kali und salpetriger Säure ist in unserer vorigen Abhandlung beschrieben. In der Erwartung, Nitrosobuttersäure und deren Aether zu erhalten, behandelten wir nun den Aethylacetessigäther nach dem für die Bereitung der Nitrosopropionsäure und ihres Aethyl-esters beschriebenen Verfahren; wir konnten indessen hier die Säurespaltung nicht erzielen, es wurde stets Nitrosoäthylaceton $\text{CH}_3\text{---CO---CH(NO)---CH}_2\text{---CH}_3$ erhalten. Wir beschrieben diesen Körper als weisse, bei $53\text{---}55^\circ\text{C.}$ schmelzende, sich bei der Destillation theilweise zersetzende Krystalle. Wir können dem hinzufügen, dass die Substanz im luftverdünnten Raum völlig unzersetzt destillirt. Bei Atmosphärendruck fanden wir den Siedepunkt zwischen 183 und $187^\circ\text{C. (corr.)}$; wegen der stets eintretenden geringen Zersetzung ward derselbe nicht ganz constant gefunden.

Nitrosoaceton $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{(NO)}$.

Der Beschreibung der beiden homologen Nitrosoacetone können wir jetzt auch die des einfachsten, des Nitroso-Dimethylketons hinzufügen.

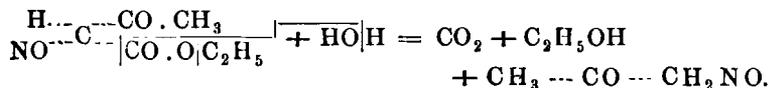
Wie früher angegeben, entsteht aus Acetessigäther mit 1 Mol. wässerigem Kali und salpetriger Säure: Nitrosoacetessigäther; dasselbe Resultat wird erzielt bei Anwendung von 3 Mol. wässerigem Kali. Verwendet man 1 Mol. alkoholisches Kali und verarbeitet die Masse hintereinander (wie für die Darstellung des Nitrosopropionsäureäthers), so resultirt ein nicht destillirbares Oel, das wir noch nicht rein erhalten konnten. Arbeitet man aber mit Einschaltung einer Unterbrechung von mehreren Tagen nach dem Alkalischemachen (vgl. oben), so resultirt, neben reichlichen Mengen eines nicht erstarrenden Oels, das Nitrosodimethylketon. Zur Darstellung desselben verfährt man wie folgt: der Acetessigäther wird in Portionen von je 15 Gr. verarbeitet; man giebt ihn zu einer Lösung von 1 Mol. alkoholischem Kali, die man genau, wie für die Darstellung des Nitrosopropionsäureäthers angegeben, bereitet. Man verdünnt dann mit Wasser, fügt 1 Mol. Kaliumnitritlösung hinzu, säuert mit verdünnter

Schwefelsäure an, übersättigt wieder mit Kali, extrahirt den unangegriffenen Acetessigäther mit Aether und überlässt die alkalische Flüssigkeit 3 bis 4 Tage sich selbst. Hierauf wird dieselbe mit Schwefelsäure angesäuert, mehrmals mit Aether extrahirt, dieser grösstentheils durch Destillation und vollständig durch mehrtägiges Stehen über Schwefelsäure entfernt. So resultirt ein hellgelbes Oel, welches man am besten dadurch zur Krystallisation bringt, dass man zunächst einige Tropfen desselben auf einer Schaale mit flachem Boden ausbreitet und über Schwefelsäure stehen lässt. Alsbald, zumal beim öfteren Umrühren, scheiden sich Krystalle aus. Man giesst auf diese etwas mehr des Oeles, vertheilt dann den Rest desselben in eine Anzahl flacher Schalen und ruft in den einzelnen Portionen die Krystallisation durch Einbringen einiger der zuerst erhaltenen Krystalle hervor. Dann werden die einzelnen Schalen mehrere Tage unter öfterem Umrühren über Schwefelsäure stehen gelassen. Sobald der Inhalt der Schalen in einen Krystallbrei verwandelt ist, filtrirt man mittelst der Saugpumpe und presst die Krystalle gut ab. Aus dem Filtrat lassen sich durch erneutes Ausbreiten auf den flachen Böden der noch mit Krystallresiduen erfüllten Schalen noch weitere Krystallmengen gewinnen. Die Ausbeute beträgt ca. 12 pCt. des angewandten Acetessigäthers. Durch einmalige Krystallisation und Trocknen über Schwefelsäure wird die Substanz rein erhalten. Die Analyse bestätigte die Formel



	Berechnet für Nitrosoaceton	Gefunden
C	41.38	41.27
H	5.75	6.09
N	16.09	15.68 15.84.

Das Nitrosoaceton entsteht aus dem Nitrosoacetessigäther durch normale Kohlensäure-Ketonspaltung:



Dasselbe bildet silberglänzende Blättchen oder Prismen, welche in Aether sowie kaltem und warmem Wasser sehr leicht löslich sind. Es ist mit Wasserdämpfen leicht destillirbar und verflüchtigt sich mit ihnen sogar fast vollständig beim Eindunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure. Selbstredend hat es saure Eigenschaften, seine Alkalilösung ist, wie die der übrigen Nitrosoketone, intensiv gelb gefärbt. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt das Keton eine gelbe Lösung. Es schmilzt bei 65° C. und erstarrt beim Abkühlen sofort. Ganz kleine Proben lassen sich (im Schmelzpunktsröhrchen) unzersetzt destilliren, allein einigermaassen grössere (selbst nur wenige Centigramme betragend) sind nicht destillirbar; im Anilindampf siedet die Substanz

noch nicht, beginnt aber schon sich zu zersetzen, dagegen kocht sie lebhaft unter starker Zersetzung im Dampfe von Benzoëäther. Interessant ist, dass ihr nächst höherea Homologes, $\text{CH}_2 \text{--- CO --- CH(NO) --- CH}_3$ völlig unzersetzt destillirt (bei $185\text{---}186^\circ$). Die grössere Zersetzbarkeit des Nitrosodimethylketons dürfte auf die Anwesenheit der Gruppe $\text{CH}_2 \text{--- NO}$ zurückzuführen sein, welche eine Wasserabspaltung ermöglicht.

Schliesslich möge hier eine Berichtigung Platz finden. Die in unserer vorigen Abhandlung beschriebene Rothfärbung, welche die Nitrosokörper beim Behandeln mit Anilin und Eisessig zeigten, beruht auf einem Irrthum. Die zufällig benutzte Essigsäure, ein aus der ersten Quelle als 99—100procentiger Eisessig bezogenes und, nach dem Anblicke zu urtheilen, tadelloses Präparat, hat sonderbarerweise die Eigenschaft, sich mit reinem Anilin (ca. $\frac{1}{3}$ ihres Volumens) feurig roth zu färben. Diese Reaction kommt also den Nitrosokörpern nicht zu.

Theoretische Betrachtungen über Entstehung, Constitution und Eigenschaften der beschriebenen Körper behalten wir uns für eine ausführlichere Publication an anderem Orte vor. Ueber die Reactionen der Nitrosokörper, namentlich ihr Verhalten bei der Reduction und Oxydation, hoffen wir in diesen Berichten bald Weiteres mittheilen zu können.

Zürich, März 1878.

168. Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg: Zur Bildung des Naphtalins und des Methylviolett's.

(Eingegangen am 30. März; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlaufe unserer Untersuchung über die Bildung von Anilinfarbstoffen mittelst Brom, deren erstes Resultat wir im verflossenen Jahre mittheilten ¹⁾, machten wir die Erfahrung, dass die Ausbeute an Farbstoff wesentlich von der Zeitdauer der Operation beeinflusst wird. Wir theilten mit, dass wenn man gleiche Moleküle Dimethylanilin und Brom einige Stunden lang nicht über 120° erhitzt, ein schön blauvioletter Farbstoff entsteht, dessen Analyse auf 1 Mol. Tetramethylrosanilin 4 Mol. Bromwasserstoff ergab. Das Auffallende dieses Resultates gebot eine eingehendere Untersuchung; wie wir es an einem anderen Orte ausführlicher mittheilen werden, ergab dieselbe, dass eines der Bromatome substituierend in die Base eintritt, die drei übrigen mit dem bromirten Tetramethylrosanilin ein Tribromhydrat bilden.

Aus dem in Alkohol gelösten Farbstoff wurde die Base mit Aetznatron ausgefällt und zeigte dieselbe nach der Reinigung beträchtlichen

¹⁾ Diese Berichte X, 1845.