

stoff einwirkt, kann nicht angenommen werden, dass es denselben im Bichloroaceton und Nitrosoaceton intakt lässt. Da nun ferner durch die Bildung ein und derselben Substanz (Acetoximsäure) bei Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrosoaceton und auf Dichloroaceton nachgewiesen ist, dass die stickstoffhaltigen Gruppen der Acetoximsäure mit derjenigen des Nitrosoacetons identisch sind, so reducirt sich die Aufgabe, die Constitution des Nitrosoacetons festzustellen, auf die Ermittlung der chemischen Natur des Acetoxims; je nachdem in diesem die Gruppe  $\text{CH}(\text{NO})$ ,  $\text{C} \equiv \text{N} \text{---} \text{OH}$  oder  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{---}$  angenommen wird, muss auch das Nitrosoaceton im einen oder anderen Sinne formulirt werden<sup>1)</sup>.

Zürich, im Mai 1882.

## 265. M. Ceresole: Ueber Nitrosoaceton und Acetessigsäure.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Hr. S. Wleügel hat gelegentlich seiner Arbeiten über den Nitrosoacetessigester im hiesigen Laboratorium die interessante Beobachtung gemacht, dass das von V. Meyer und J. Züblin auf etwas mühsamem Wege dargestellte Nitrosoaceton in grosser Menge aus Acetessigester durch Einwirkung wässeriger Alkalien und salpetriger Säure erhalten werden kann.

Da diese Bedingungen denen ganz ähnlich sind, unter welchen V. Meyer seiner Zeit den Nitrosoacetessigester erhielt, so war es wünschenswerth den wesentlichen Factor ausfindig zu machen, dessen Mitwirkung die Bildung einerseits des Nitrosoacetons, andererseits des Nitrosoacetessigesters zur Folge hat. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, dass ein anscheinend geringfügiger Unterschied in der Art des Arbeitens den Erfolg nach der einen oder nach der anderen Richtung leitet.

Löst man nämlich 4,5 g Acetessigester in einer Auflösung von 2,1 g Kali in 80 ccm Wasser, giebt 2,5 g Natriumnitrit, in 10 ccm Wasser gelöst hinzu, säuert alsdann die Lösung an, macht alkalisch und wieder sauer (stets unter Abkühlung) und schüttelt dann mit Aether aus, so erhält man Nitrosoacetessigester.

<sup>1)</sup> Die Frage, ob im Nitrosoaceton die Gruppe  $\text{CH}(\text{NO})$  oder eine der beiden Oximidgruppen vorkommt, hoffe ich durch Behandlung von Nitrosoacetonsilber mit Jodmethyl entscheiden zu können. Ist der so entstehende Methyläther vom Nitrosomethylaceton  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{CH}_3$  verschieden, so ist die Annahme einer  $\text{NO}$ -Gruppe in den Nitrosoketonen ausgeschlossen.

V. Meyer.

Lässt man dagegen die Auflösung des Acetessigesters in der verdünnten Kalilauge 24 Stunden stehen, und verarbeitet sie erst dann, wie eben angegeben, so bekommt man unter reichlicher Kohlensäureentwicklung Nitrosoaceton, welches alsbald krystallisirt und von etwas beigemengtem Oel [Acetessigäther und Nitrosoacetessigäther] leicht durch Pressen befreit wird.

Es verhält sich somit eine frisch bereitete Lösung von Acetessigester in verdünnter Kalilauge entschieden anders als eine solche, die längere Zeit sich selbst überlassen war: erstere reagirt stark alkalisch, und liefert mit salpetriger Säure Nitrosoacetessigester; letztere hingegen liefert mit salpetriger Säure Kohlensäure und Nitrosoaceton und reagirt neutral oder höchstens schwach alkalisch.

Die Substanz nun, welche sich in der einen Tag gestandenen, alkalischen Acetessigesterlösung befindet, ist das Kaliumsalz einer Säure, die ich, nach ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung ihres Baryumsalzes, für die bisher noch nicht dargestellte Säure des Acetessigesters,  $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---COOH}$ , halte. Um dieselbe zu gewinnen, löst man 4.5 g Acetessigester (den man von stets darin vorkommender Dehydracetsäure durch Destillation mit Wasser und Baryumcarbonat befreit hat) in einer Lösung von 2.1 g Kali in 80 ccm Wasser, lässt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen und säuert mit Schwefelsäure an. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt und dieser unter sorgfältiger Vermeidung jeglicher Ueberhitzung abdestillirt. Die hinterbleibende Mischung der neuen Säure und unveränderten Acetessigesters wird mit Wasser und Baryumcarbonat verrieben, wobei die Säure als Baryumsalz in Lösung geht, der Acetessigester aber zurückbleibt. Die Lösung des Baryumsalzes wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von gelöstem Acetessigester befreit, und sodann möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei allerdings schon, wenngleich in geringem Maasse, eine Abspaltung von Baryumcarbonat stattfindet. In Folge dessen wurde der Baryumgehalt nicht constant, stets aber nahe der für acetessigsäures Baryum berechneten Zahl (40.4 pCt.) gefunden. Eine solche Zersetzung tritt auch beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen des Salzes für sich ein und ist mit Entwicklung von starkem Acetongeruch verbunden.

Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser äusserst leicht löslich und hygroscopisch. Mit Silbernitrat giebt es keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung: Das Zinksalz zeigt ganz ähnliche Eigenschaften.

Die freie Säure, durch Zerlegung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether bereitet und über Schwefelsäure getrocknet, bildet eine dickliche, farblose mit Wasser in allen

Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von stark saurer Reaktion, welche schon unter  $100^{\circ}$  unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure und von Acetongeruch zersetzt wird. Die Säure löst Calcium- und Baryumcarbonat unter Aufschäumen. Mit salpetriger Säure giebt sie momentan und glatt Kohlensäure und Nitrosoaceton.

Es ist anzunehmen, dass die neue Säure identisch mit der Eisenchlorid rothfärbenden Substanz ist, welche Tollens<sup>1)</sup> im Harn bei diabetischer Acetonurie beobachtet hat und von welcher er vermuthet, dass sie Acetessigsäure sei.

Ich beabsichtige diese Säure sowie ihre Homologen einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

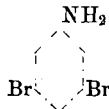
## 266. Carl Langer: Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine. II.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte habe ich mir erlaubt, auf eine Gesetzmässigkeit bei der Substitution aromatischer Amine aufmerksam zu machen und meine zur Prüfung derselben unternommenen Versuche mitzutheilen.

In allen Fällen bestätigte sich die Regel, dass in der Ortho- und Parastellung ein- oder zweifach substituirt Aniline noch so viel Atome Chlor und Brom aufnehmen können, als zur Bildung eines trisubstituirten Anilins erforderlich ist, dass dagegen an den Metaplätzen befindliche Substituenten keinen Einfluss auf die weitere Substitution ausüben, so dass die meta-substituirten Aniline stets noch 3 Atome Chlor oder Brom, wie das Anilin selbst, aufnehmen.

Von besonderem Interesse war es nun, die an beiden Metaplätzen substituirt Aniline in dieser Hinsicht zu untersuchen; es war zu erwarten, dass sich so eine allgemeine Darstellungsmethode fünffach substituirt Aniline, die ja aus Anilin selbst nicht zu erhalten sind, ergeben werde. Bisher lag in dieser Richtung nur ein Versuch vor. Körner untersuchte die Einwirkung von Brom auf symmetrisches Dibromanilin



und in der That erhielt er so Pentabromanilin  $C_6Br_5-NH_2$ .

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 30.