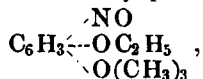


Chlorhydrat, feine Nadeln; Chloroplatinat, feine gelbe Nadeln. Die Substanz bildet leicht eine Nitrosoverbindung, deren Chlorhydrat,



schöne, goldgelbe Blättchen darstellt.

Dimethyl-*m*-phenetidid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdots \overset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{N}(\text{CH}_3)_2}$ , entsteht ebenso leicht aus dem *m*-Phenetinbromhydrat und Methylalkohol. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar; bildet krystallisirende Salze und ein Nitrosoderivat, das Nitrosodimethylphenetidid,



dessen Chlorhydrat in sehr schönen, goldgelben, glänzenden Blättern erscheint.

Diese und die vorher beschriebenen Verbindungen sollen weiter untersucht werden.

Darmstadt, chemisches Laboratorium der techn. Hochschule,  
3. Januar 1883.

## 9. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Orthonitro-cinnamyl-acetessigäther.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Verseifung des Benzoylacetessigäthers entsteht nach Bonné<sup>1)</sup> Acetophenon. In gleicher Weise stellte Herr Gevekoth<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium vor Kurzem die verschiedenen Nitroderivate desselben dar. Diese Bildung des Acetophenons kann in verschiedener Weise erklärt werden. Entweder entsteht aus dem Benzoylacetessigäther zunächst durch Abspaltung von Essigsäure der kürzlich von Baeyer<sup>3)</sup> beschriebene Benzoylessigäther, welcher weiter in Kohlensäure, Alkohol und Acetophenon zerlegt wird — oder es bildet sich zuerst das noch unbekannte Benzoylacetone, welches schliesslich in Essigsäure und Acetophenon zerfällt.

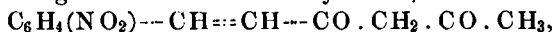
Um zu entscheiden, welche von beiden Annahmen die richtige ist, haben wir aus praktischen Gründen denselben Verseifungsprocess

1) Ann. Chem. Pharm. 187, 1.

2) Diese Berichte XV, 2084.

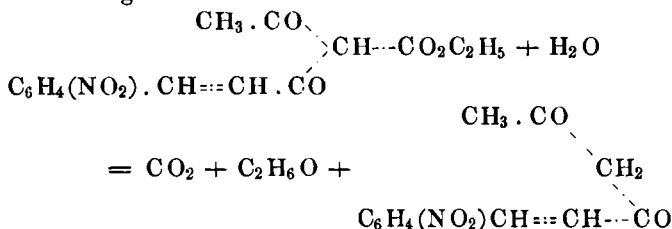
3) Diese Berichte XV, 2705.

zunächst bei dem schön krystallisirenden Orthonitroacetessigäther genauer untersucht und es ist uns hier in der That gelungen, die intermediäre Bildung von Orthonitrocinnamylaceton,



zu beobachten.

Dasselbe entsteht in reichlicher Menge beim Kochen des entsprechenden Acetessigäthers mit verdünnter Schwefelsäure nach folgender Gleichung:



Bei fortgesetzter Einwirkung der Säure zerfällt dann dieses Doppelketon, wie zu erwarten war, in Essigsäure und das kürzlich von Baeyer und Drewsen <sup>1)</sup> beschriebene Orthonitrocinnamylmethylketon.

Das Orthonitrocinnamylaceton ist der erste Repräsentant einer Klasse von Doppelketonen, die durch Eintritt von Säureradikalen in das Aceton entstehen. Seine Eigenschaften erinnern in mancher Beziehung an den Acetessigäther. Es löst sich wie jener leicht in Alkalien und wird beim Kochen damit verseift.

#### Orthonitrocinnamyl-acetessigäther.

Zur Darstellung dieser Verbindung dient das Chlorid der Orthonitrozimmtsäure, welches man leicht in folgender Weise gewinnt: In erwärmtes Phosphoroxychlorid trägt man abwechselnd 1—2 g Nitrozimmtsäure und Phosphorpentachlorid ein, welche beide sofort unter lebhafter Salzsäureentwicklung in Lösung gehen. Das gebildete Säurechlorid bleibt hierbei in dem Phosphoroxychlorid gelöst. Das Reaktionsprodukt ist eine hellgelbe, klare Flüssigkeit, welche zur Entfernung der Phosphorchloride im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbade abdestillirt wird. Hierbei bleibt das Säurechlorid als gelbe Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Die Verbindung ist in Aether und Benzol leicht löslich, schmilzt bei 64.5°, hat die Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_3\text{Cl}$  (verlangt 16.8 pCt. Cl, gefunden 16.9 pCt. Cl) und wird durch Wasser vollständig in Nitrozimmtsäure zurück verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2858.

Fügt man die concentrirte ätherische Lösung dieses Chlorids zu der berechneten Menge von Natracetessigäther, der in der achtfachen Menge Aether suspendirt ist, so färbt sich die Masse tief gelb; nach einiger Zeit scheidet sich unter geringer Erwärmung neben Chlornatrium eine reichliche Menge des substituirtten Acetessigäthers aus. Zur Vollendung der Reaction wird die Mischung noch einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt und schliesslich der Aether abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, von der Kochsalzlösung abfiltrirt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich der schwer lösliche, substituirtte Acetessigäther zuerst in gelben, glänzenden Prismen ab, während die in kleinerer Menge regenerirte Nitrozimmtsäure in der Mutterlauge bleibt.

Der Orthonitrocinnamyl-acetessigäther schmilzt bei  $120.5^{\circ}$ , ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in heissem Alkohol und Aether.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_6N$		Gefunden	
		I.	II.
C	59.02	59.10	58.90 pCt.
H	4.92	5.01	4.95 »
N	4.59	4.80	— »

Mit Alkalien bildet die Verbindung beständige, in Wasser mit rothgelber Farbe lösliche Salze; das Natronsalz scheidet sich aus der nicht zu verdünnten Lösung beim Stehen in feinen orangefelben Nadeln aus. Beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge wird dasselbe unter Abspaltung von Nitrozimmtsäure vollständig zerlegt. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung in verdünnter alkoholischer Lösung eine dunkelrothe Färbung. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in gelinder Wärme ohne Zersetzung gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden.

#### Verseifung des Orthonitrocinnamyl-acetessigäthers.

Kocht man den Aether in Mengen von 20—30 g mit der 5fachen Menge 30procentiger Schwefelsäure, so findet nach kurzer Zeit eine lebhaft Kohlensäureentwicklung statt; nach etwa 2 Stunden ist die ganze Masse geschmolzen und entwickelt bei fortgesetztem Kochen stetig aber langsam Kohlensäure. Nach 5 Stunden wurde der Process unterbrochen. Das in der Wärme flüssige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt enthält jetzt, soweit wir nachweisen konnten, 4 Substanzen: unveränderten Aether, Nitrozimmtsäure, Nitrocinnamylaceton und Nitrocinnamylmethylketon. Zur Isolirung der beiden letzteren wird die von der Schwefelsäure abfiltrirte Masse zunächst in der Kälte mit überschüssiger Natronlauge verrieben. Hierbei bleibt nur das

## Orthonitrocinnamylmethylketon

ungelöst und kann mit Aether extrahirt werden. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich die Verbindung als bräunliches, bald erstarrendes Oel aus; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde dasselbe in langen, seideglänzenden Nadeln gewonnen, welche bei 60° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_9(NO_2)CH=CH-CO-CH_3$		
C	62.88	62.73 pCt.
H	4.72	4.81 »

Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit dem von Baeyer und Drewsen auf anderem Wege gewonnenen Produkte. Sie zeigt vor Allem die von jenen Herren beschriebene schöne Indigoreaktion.

## Nitrocinnamylaceton.

Dieses Produkt findet sich neben Nitrozimmtsäure und etwas unverändertem Nitrocinnamylacetessigäther in der oben erwähnten alkalischen Lösung des Verseifungsproduktes. Man fällt zunächst mit Salzsäure, filtrirt, trocknet die halb braun gefärbte krystallinische Masse auf dem Wasserbade und laugt dieselbe in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff aus, wobei die Nitrozimmtsäure fast vollständig zurückbleibt. Nach dem Verdampfen des Alkohols löst man die Masse in siedendem Alkohol, behandelt mit Thierkohle und überlässt das Filtrat der Krystallisation. Hierbei scheidet sich das *o*-Nitrocinnamylaceton in feinen, schwefelgelben Prismen ab, welche in gleicher Weise 2—3 mal behandelt folgende Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden		
für $C_9H_9(NO_2)CH=CH.CO-CH_2-CO-CH_3$		I.	II.	III.
C	61.80	61.62	—	61.80 pCt.
H	4.73	4.81	—	5.03 »
N	6.01	6.08	6.09	— »

Die drei für die Analyse dienenden Präparate stammten von verschiedenen Darstellungen her.

In den äusseren Eigenschaften zeigt das *o*-Nitrocinnamylaceton grosse Aehnlichkeit mit dem substituirten Acetessigäther und kann mit demselben leicht verwechselt werden. Die Substanz wird gegen 105° weich und schmilzt vollständig bei 112—113°. Sie ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether zienlich schwer löslich. Von Alkalien wird sie mit gelber Farbe aufgenommen und giebt mit Eisenchlorid ebenfalls eine rothe Färbung.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie grösstentheils in das Nitrocinnamylmethylketon umgewandelt.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers behalten wir uns vor; ebenso beabsichtigen wir in gleicher Weise das Benzoyl- und Acetylaceton darzustellen.

## 10. Julius Thomsen: Bildungswärme der Chlorverbindungen des Phosphors und des Arsens.

(Eingegangen am 2. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

### 1. Phosphorchlorür, $\text{PCl}_3$ .

Da die Bildungswärme der phosphorigen Säure nach meinen Untersuchungen bekannt ist, so lässt sich die Bildungswärme des Phosphorchlorürs aus der Wärmetönung berechnen, die bei der Zersetzung von Phosphorchlorür durch Wasser beobachtet wird. Nun fand ich für diesen Process

$$(\text{PCl}_3 : \text{Aq}) = 65140^\circ,$$

und da die Bildungswärme der phosphorigen Säure in wässriger Lösung

$$(\text{P, O}_3, \text{H}_3, \text{Aq}) = 227570^\circ$$

beträgt, so folgt aus der Formel

$$- (\text{P, Cl}_3) - 3 (\text{H}_2, \text{O}) + (\text{P, O}_3, \text{H}_3, \text{Aq}) + 3 (\text{H, Cl, Aq}) = 65140^\circ,$$

dass die Bildungswärme des Phosphorchlorürs

$$(\text{P, Cl}_3) = 75300^\circ$$

ausmacht; dieser Werth gilt selbstverständlich für regulären Phosphor, gasförmiges Chlor und flüssiges Produkt.

### 2. Phosphorchlorid, $\text{PCl}_5$ .

Die Bildungswärme des Phosphorpentachlorids kann ebenfalls aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Körpers durch Wasser berechnet werden; dieselbe beträgt nach meinen Versuchen

$$(\text{PCl}_5 : \text{Aq}) = 123440^\circ,$$

und da die Bildungswärme für Phosphorsäure in wässriger Lösung

$$(\text{P, O}_4, \text{O}_3, \text{Aq}) = 305290^\circ$$

ausmacht, so wird die Bildungswärme des Phosphorpentachlorids

$$(\text{P, Cl}_5) = 104990^\circ.$$

Da die Messung der Lösungswärme des Phosphorpentachlorids stets etwas unsicher ist, indem die Reaktion theils stürmisch beginnt, theils langsam zu Ende geht, habe ich durch direkte Reaktion