

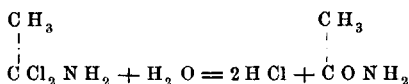
amin die Verbindung $C_2H_5 \cdots N \equiv N \cdots C_2H_5$ geben sollte. Wir beabsichtigen daher das Dichloräthylamin in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen und auch die Einwirkung der Halogene auf Di- und Triäthylamin zu untersuchen.

Zürich, August 1875.

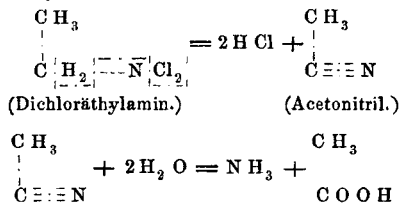
323. Paul Fries: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 8. August.)

Die Einwirkung von Natriumnitromethan auf Diazobenzolnitrat verläuft insofern etwas anders, als die entsprechende Reaction in der Aethylreihe, als bei Anwendung concentrirter Lösungen vollkommene Verharzung eintritt. Sehr leicht gelingt indessen die Reindarstellung des Azonitromethylbenzols bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Giesst man zu 15 Gr. Natriumnitromethan, das man in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst hat, eine Auflösung der entsprechenden Menge salpetersauren Diazobenzols in ebenfalls $\frac{1}{2}$ Liter (die man sich auf die in der vorigen Abhandlung beschriebene Weise, nur unter Anwendung entsprechend verdünnter Lösungen, sehr leicht bereitet) so scheidet sich ein kirschrothes Oel in reichlicher Menge ab. Man hört mit dem Zusatz von Diazobenzolnitrat auf, sobald eine filtrirte Probe der Lösung auf weiteren Zusatz desselben nichts mehr abscheidet. Nach kurzer Zeit erstarrt das Oel zu einem compacten Niederschlage; dieser wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen

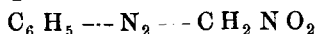


Diese s. Z. durchaus berechtigte Ansicht Erlenmeyer's erscheint heut kaum mehr zulässig, nachdem Wallach eine Reihe von Körpern, die die Gruppe $\text{C} \text{Cl}_2 \text{NH}_2$ enthalten, kennen gelehrt und gezeigt hat, dass diese an der Luft rauchende, mit Wasser sich ähnlich wie Chlorphosphor zersetzende Verbindungen sind, während Dichloräthylamin mit Wasserdämpfen destillirbar ist. Die allmähliche Bildung von Essigsäure und Ammoniak aus Dichloräthylamin unter dem Einflusse der Alkalien scheint mir durch die Wurtz'sche Formel eben so leicht erklärbar wie durch die Erlenmeyer'sche:

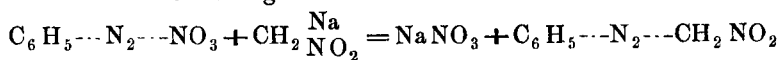


Definitiv sollte sich die Frage durch Reaction auf Zinkäthyl entscheiden lassen.

und entweder direct oder nachdem er einmal in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Schwefelsäure wieder ausgefällt ist, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung ist alsdann chemisch rein. Nach ihrer Entstehungsweise, welche zu der Formel



führt, kann man sie als Azonitromethylphenyl bezeichnen. Sie bildet sich nach der Gleichung:



(Salpeters. Diazobenzol.) (Natriumnitromethan.)

(Neue Verbindung.)

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
N	25.44	25.15
C	50.91	51.43
H	4.24	4.59
O	19.41	—

Das Azonitromethylphenyl krystallisirt aus Alkohol in kirschrothen, feinen, verfilzten Nadeln, welche einen prächtigen Atlasglanz besitzen.

Aus Schwefelkohlenstoff erhält man es beim Verdunsten in grösseren, innig verwachsenen Prismen, die an Farbe und Glanz der krystallisirten Chromsäure gleichen; in dieser Form darf es zu den schönsten Körpern der organischen Chemie gezählt werden.

Die Verbindung schmilzt bei 153° unter Zersetzung und Gasentwicklung, stärker erhitzt verpufft sie unter Verbreitung eines gelben Rauches. In Wasser unlöslich, wird sie von Alkohol (besonders heissem), von Benzol, Aether, Petroleum, Schwefelkohlenstoff etc. leicht aufgenommen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure; die Substanz löst sich darin mit höchst intensiver, gesättigt blauvioletter Farbe, so dass man mit einem kaum wägbaren Stäubchen sehr grosse Mengen Schwefelsäure prachtvoll tiefviolett färben kann; aus der Schwefelsäurelösung fällt Wasser die Substanz wieder in rothen Flocken. Diese Reaction erinnert in Bezug auf Schönheit und Empfindlichkeit sehr an die Liebermann'sche Chrysochinon-Reaction¹⁾.

Im chemischen Verhalten gleicht die Substanz der Aethanverbin-

¹⁾ Auch die Aethanverbindung zeigt mit concentrirter Schwefelsäure ein sehr charakteristisches Verhalten; während etwas grössere Mengen davon sich in Schwefelsäure mit nicht sehr reiner, rothvioletter Farbe lösen, erhält man beim Einstreuen einer Spur der Verbindung in viel concentrirte Schwefelsäure eine schöne, tief roth gefärbte Lösung, deren Farbe aber bald schmutzig wird. V. M.

dung, doch ist sie beständiger. Von rauchender Salzsäure wird sie erst beim andauernden Kochen angegriffen und in eine Verbindung verwandelt, die durch Abdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes in langen weissen, seidenglänzenden Spiessen erhalten wird.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortzusetzen und füge nur noch an, dass die Diazoderivate des Ortho- und Paratoluidins mit Natriumnitromethan ebenfalls kirschrothe Verbindungen geben, die der eben beschriebenen sehr ähnlich sind, aber nicht ganz so leicht wie diese rein erhalten werden.

Zürich, August 1875.

Laboratorium von Prof. V. Meyer.

324. Edmund ter Meer: Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. August.)

Dinitroäthan.

Grössere Quantitäten des von mir beschriebenen Dinitroäthans¹⁾ erhielt ich auf folgende Weise:

21 Gramm Monobromnitroäthan, gelöst in der doppelten Quantität Alkohol, wurden nach dem Vermischen mit einer Lösung von 12 Gramm Kaliumnitrit in 12 Gramm Wasser allmählig unter Kühlen mit 46 Gramm alkoholischem Kali (Verhältniss 5 : 1) versetzt. Ohne erhebliche Erwärmung scheiden sich die gelben Krystalle des Dinitroäthan-kalium nebst Bromkalium ab. Dieselben werden nach 1- bis 2stündigem Stehen abfiltrirt, gut ausgewaschen mit Alkohol und Aether und hernach von der Hauptmenge Bromkalium durch kaltes Wasser befreit. Durch verdünnte Säure scheidet man alsdann das Dinitroäthan ab; dieser Weg zur Isolirung desselben ist sicherer als der durch Umkrystallisiren des Kaliumsalzes aus heissem Wasser, da hierbei durch Anwesenheit einer noch unbekannten Verunreinigung zuweilen Zersetzung eintritt.

Das so gebildete Dinitroäthan ist nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ein farbloses, stark lichtbrechendes, mit Wasser nicht mischbares Oel, von schwach alkoholischem Geruch und eigenthümlich süssem Geschmack. Es siedet constant bei 185°—186° (corrigirt, beobachtet 180°—181°) und ist bei —17° noch flüssig. Sein spec. Gewicht beträgt bei 23° 1.3503 (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Das Dinitroäthan ist eine ziemlich starke Säure und

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 793.