

gehen wird, nur dass sich dasselbe nicht auf so leichte Weise erhalten lässt, wie bei dem Aceton.

Durch eine briefliche Mittheilung sind wir von Hrn. Dr. Benno Homolka, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen wollen, darauf aufmerksam gemacht worden, dass man ein festes Condensationsproduct erhält, wenn man in wässriger Lösung arbeitet. Kocht man gleiche Mengen Pyrrol und Paraldehyd mit einem grossen Ueberschuss von Wasser und wenig Salzsäure einige Zeit am Rückflusskühler, so scheidet sich eine graue amorphe Substanz ab. Da wir dieselbe nicht in den krystallisierten Zustand überführen konnten, haben wir von einer weiteren Untersuchung abgesehen, bei der Destillation spaltet sie sich jedoch in dieselben Zersetzungspoducte, wie wir sie an oben citirter Stelle beschrieben haben.

518. Eduard Koch: Zur Kenntniss des Verhaltens tertärer Amine gegen salpetrige Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingegangen am 5. August.)

Vor einiger Zeit beschrieb Hr. O. Heidelberg¹⁾ eine Verbindung, welche von ihm als das Nitrosoderivat des *p*-Chlordimethylanilins bezeichnet und durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf *p*-Chlordimethylanilin erhalten wurde.

Da jedoch, soweit bis jetzt bekannt, bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf tertäre Amine die Nitrosogruppe stets die *p*-Stellung einnimmt, so muss es auffallend erscheinen, dass in diesem Falle, bei besetzter *p*-Stellung die Einwirkung der salpetrigen Säure normal verlaufen soll; es wäre dieses nur unter Annahme einer Atomwanderung zu erklären. Ich habe deshalb den Versuch wiederholt und gefunden, dass die Reaction nicht in der oben angedeuteten Weise verläuft.

Versetzt man die saure gekühlte Lösung des *p*-Chlordimethylanilins mit der berechneten Menge Nitrit, so erhält man eine rothgelbe, trübe Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt nach einigem Stehen eine reichliche Menge rother Krystalle absetzt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol resultirt der

¹⁾ Diese Berichte XX, 149.

von Heidelberg erwähnte, bei 56° schmelzende Körper. Derselbe gibt nicht die Liebermann'sche Reaction und liefert reducirt der Lauth'schen Probe unterworfen keinen Farbstoff. Die hier folgenden analytischen Resultate sprechen für das Vorhandensein einer Nitroverbindung.

0.2393 g lieferten 0.0994 g Wasser und 0.4175 g Kohlensäure.

0.2285 g lieferten 28.5 cem Stickstoff bei 747 mm Druck und 18° C.

0.1462 g lieferten 0.1031 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_3 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot N(CH_3)_2$		Gefunden
C	47.87	47.55 pCt.
H	4.48	4.61 »
N	13.96	14.15 »
Cl	17.70	17.44 »

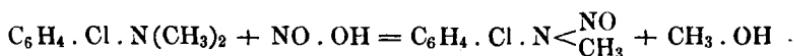
Die Entstehung dieses Nitrokörpers findet ihre Erklärung dadurch, dass ein Theil des Chlordimethylanilins unangegriffen bleibt; versetzt man nämlich die von den rothen Krystallen abfiltrirte saure Flüssigkeit mit überschüssigem Alkali, so erhält man einen Anteil der Base unverändert zurück.

Aus den beim Umkristallisiren der Nitroverbindung hinterbleibenden Mutterlaugen scheiden sich beim Verdunsten im Vacuum sehr schön ausgebildete Krystalle ab, welche schon durch Farbe und Form hinreichend von der Nitroverbindung unterschieden sind. Sie sind lichtbraun gefärbt, geben die Liebermann'sche Reaction und schmelzen bei 51°.

0.2185 g dieser Substanz lieferten 31 cem Stickstoff bei 739 mm Druck und 14° C.

0.2073 g lieferten 0.0897 g Wasser und 0.3722 g Kohlensäure.

Es stimmen diese Zahlen für das Nitrosamin $C_6H_4 \cdot Cl \cdot N ^{NO} _{CH_3}$, dessen Entstehung folgende Formel veranschaulicht:



Berechnet		Gefunden
N	16.42	16.22 pCt.
H	4.69	4.80 »
C	49.26	48.96 »

Um zu entscheiden, welche Stellung die Nitrogruppe in dem vorher erwähnten Nitrochlordimethylanilin einnimmt, wurde dasselbe reducirt. Das erhaltene Diamin zeigte ausgeprägt die Reactionen der *m*-Diamine und es besitzt somit dieses Nitrochlordimethylanilin die Constitution

$C_6H_3 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot N(CH_3)_2$. Weiter habe ich das *p*-Bromdimethylanilin derselben Reaction unterworfen und neben unverändertem Bromdimethylanilin das bei 162° schmelzende *p*-Nitrodimethylanilin, Brom-

phenylmethylnitrosamin und eine rothe, sehr schön krystallisirende Verbindung erhalten. Wie ich nachträglich gefunden, haben bereits Wurster und Scheibe¹⁾ das Verhalten des *p*-Bromdimethylanilins gegen salpetrige Säure untersucht und sind hierbei zu dem gleichen Resultate gekommen. Dieselben machen jedoch keinerlei Angaben über die Zusammensetzung und Eigenschaften der zuletzt erwähnten rothen Verbindung. Durch wiederholtes Umkristallisiren aus Essigäther und Ligroin, wodurch die letzten Anteile des hartnäckig anhaftenden Nitrodimethylanilins entfernt werden, erhielt ich den Körper in mehrere Centimeter langen, etwa $1/2$ cm breiten, mit häufigen Zwillingsbildungen untermischten Krystallen. Sie schmolzen bei 72° . Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Zusammensetzung eines Nitrobromdimethylanilins:

0.3148 g lieferten verbrannt 0.1117 g Wasser und 0.4541 g Kohlensäure.
0.2111 g lieferten 0.1637 g AgBr.

Ber. für $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot N(CH_3)_2$		Gefunden
H	3.67	3.94 pCt.
C	39.14	39.25 »
Br	32.65	32.84 »

Das durch Reduction daraus hergestellte Diamin gibt ebenfalls die Reactionen der *m*-Diamine, woraus sich für den Nitrokörper eine dem oben erwähnten Nitrochlordimethylanilin analoge Constitution ergibt.

510. A. Reyhler: Zur Bestimmung des Druckes in zugeschmolzenen Röhren.

(Eingegangen am 8. August.)

Ein dünnes Gläsröhrchen, etwa 40 cm lang, wird an einem Ende, auf einer Länge von etwa 4 bis 5 cm auf der inneren Wand versilbert; sodann in der Mitte umgebogen, und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens am versilberten Ende, wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Olenaphtschicht bedeckt.

¹⁾ Diese Berichte XII. 1816.