

geschrieben werden müssen.

Der Oxyönanthylsäuremethyläther wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf Silberoxyönanthylat dargestellt.

Er ist eine farblose neutrale Flüssigkeit, siedet bei 160 — 165°, ist in Aether und Weingeist in allen Verhältnissen, in Wasser nicht löslich, wird aber durch letzteres allmählig zersetzt.

Eine Analyse ergab 59.77 pCt. C und 10.25 pCt. H, der Körper  $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{OHCOOCH}_3$  verlangt 60.0 pCt. C und 10.0 pCt. H.

Oxyönanthylamid erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf den eben beschriebenen Aether. Eine Verbrennung wies 57.81 pCt. C und 10.60 pCt. H, eine Stickstoffbestimmung 9.65 pCt. N nach; die Theorie verlangt für  $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{OHCONH}_2$  57.93 C, 10.35 H, 9.65 N.

Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 147°, ist in heissem Wasser leicht löslich, weit leichter als die isomere Amidoönanthylsäure, löslich auch in gewöhnlichem Weingeist. Mit Salzsäure verbindet es sich nicht, durch fixe Alkalien wird es in Ammoniak und Oxyönanthylsäure zerlegt.

### 345. C. Loring Jackson: Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXVII; eingegangen am 24. August.)

In seiner Inauguraldissertation hat Hr. Hans Brakebusch<sup>1)</sup> Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Acetanilid beschrieben, in welchen er die Bildung von Tolunitril beobachtet hat.

Es schien mir nicht uninteressant, diese den angeführten Ergebnissen nach nicht unwichtige Reaction einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Da eine in kleinerem Maassstabe ausgeführte Operation nicht zu dem erwarteten Resultate führte, sah ich mich veranlasst, den Versuch mit einer grösseren Menge Substanz auszuführen, indem ich mich bestrebte, auf das Genaueste nach der von Hrn. Brakebusch gegebenen Vorschrift zu arbeiten.

300 Grm. Acetanilid wurden unter gelindem Erwärmen in roher Salzsäure gelöst und die Lösung in einem Strom Salzsäuregas destillirt.

<sup>1)</sup> Hans Brakebusch, Ueber Derivate der acetylrirten Aminbasen der Benzolreihe. Inaug.-Dissert. der philos. Facultät der Univers. Göttingen. Hamburg 1873.

Nach etwa 9 Stunden waren 1625 Grm. Flüssigkeit übergegangen, welche, da keine im Destillat sich sammelnde ölige Flüssigkeit, wie sie Hr. Brakebusch beobachtet hat, erscheinen wollte, theilweise mit Kalk neutralisirt und dann mit Aether ausgezogen wurde.

Der ätherische Auszug lieferte beim Verdunsten wenige Tropfen eines braunen Oeles, das beim Kochen mit Natronlauge ebensowenig Ammoniak entband, als es sich durch Digestion mit Salzsäure in eine unlösliche Säure überführen liess.

Der Rückstand in der Retorte bestand aus salzsaurem Anilin.

Genau dasselbe Resultat wurde erhalten, als man Wasserdampf anstatt des Salzsäuregases anwandte. Es entstand stets Essigsäure und salzsaures Anilin, ohne dass jemals auch nur die geringste Spur eines Nitrils aufgetreten wäre.

Von diesem Ergebniss noch nicht befriedigt, habe ich, in der Hoffnung, das Nitril schliesslich doch zu erhalten, die Wirkung noch anderer wasserentziehender Mittel auf Acetanilid untersucht, aber ebenfalls ohne jeden Erfolg.

Salzsäuregas wirkt auf trocknes Acetanilid nicht sehr heftig ein. Neben unverändert gebliebenem Amide wurde Anilin und eine wässrige Flüssigkeit erhalten, die keine Nitrilreaction gab. Ein Theil der Substanz verkohlte.

Mit Zinkchlorid bildete sich zunächst neben geringen Mengen eines basischen Productes die Doppelverbindung von Zinkchlorid mit Anilin  $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot ZnCl_2$ , welche durch stärkeres Erhitzen in ein zähes, anilinhaltiges Oel verwandelt wurde, ohne dass ein Nitril auch nur spurenweise unter den Reactionsproducten aufgetreten wäre.

Mit Calciumchlorid wurden ähnliche Resultate erhalten. Auch bei der Behandlung des Acetanilids mit Phosphorsäureanhydrid trat kein Nitril auf; der grösste Theil der Substanz wurde verkohlt, während man neben zurückgebildetem Anilin noch einen andern Körper beobachtete, dessen weitere Untersuchung indess nicht lohnend erschien.

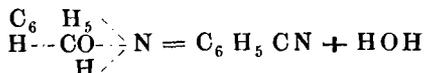
Aus diesen Versuchen ersieht man, dass, wenn sich überhaupt durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Acetanilid ein Nitril erzeugt, wie das Hr. Brakebusch beobachtet hat, die Bildung desselben in so infinitesimaler Quantität erfolgt, dass sich diese Reaction zur Darstellung der Nitrile nicht empfehlen dürfte.

Das Acetanilid verhält sich also, wie aus dem Vorstehenden erhellt, anders wie das Formanilid, von dem Hr. Prof. Hofmann <sup>1)</sup> gezeigt hat, dass es bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln theilweise in Benzonnitril übergeht.

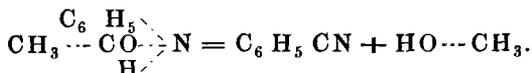
Diese Verschiedenheit des Verhaltens lässt sich aber ohne jede Schwierigkeit erklären.

<sup>1)</sup> Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXLII, 121.

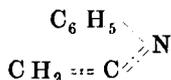
Wenn die Constitution des Formanilids durch die Formel :



versinnlicht wird, so ergibt sich diejenige des Acetanilids durch den Ausdruck:



Spaltet sich bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel beim Formanilid Wasser ab, so wird die Analogie beim Acetanilid den Austritt von Methylalkohol erwarten lassen, und man müsste nicht, wie Hr. Brakebusch angiebt, Tolunitril, sondern Benzonitril erhalten. Spaltete sich aber auch wirklich Wasser ab, so würde man aller Wahrscheinlichkeit nach kein Nitril, sondern einen Körper von der Formel:



erhalten, welcher kaum in glatter Weise die von Hrn. Brakebusch beschriebene  $\alpha$ -Toluylsäure liefern könnte.

### 346. C. Loring Jackson: Notiz über Derivate des Tribrombenzols aus Tribromanilin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXVIII.)

(Eingegangen am 25. August.)

Den Ausgangspunkt für die folgenden Versuche bildete aus Tribromanilin dargestelltes, bei  $118.5^\circ$  schmelzendes Tribrombenzol, welches zuerst von Stüber<sup>1)</sup>, später von V. Meyer und Stüber<sup>2)</sup> näher untersucht worden ist.

#### Nitrotribrombenzol ( $\text{C}_6 \text{ H}_2 \text{ NO}_2 \text{ Br}_3$ ).

Rauchende Salpetersäure wirkt erst bei etwas erhöhter Temperatur auf das obige Tribrombenzol ein. Kocht man letzteres damit, bis die heftige Entwicklung der rothen Dämpfe aufhört, so wird durch Wasser ein Nitroderivat gefällt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether leicht im reinen Zustande gewonnen werden kann. Dasselbe bildet harte, gelblichweisse, rhombische Zwillingkrystallblättchen, welche bei  $124.5^\circ$  schmelzen und

<sup>1)</sup> Stüber, diese Berichte IV, 961.

<sup>2)</sup> V. Meyer und C. Stüber, Ann. Chem. Pharm. CLXV, 173.