

der grossen Reduktionskraft des Methylaldehyds gleich nach dem Ausfällen. Dieser schwarze Niederschlag wurde aus Ammoniak umkrystallisirt und hierbei resultirten schöne weisse Nadeln, die sich als ein Gemisch von ameisensaurem Silber und Methylidenimid-Silbernitrat erwiesen.

Berlin, Organ. Laborat. der kgl. Gewerbe-Akademie.

### 304. P. Seidler: Ueber Chlornaphtylamin.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Naphtylamin, welches nach der Methode von Roussin durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure dargestellt war, und mehrere Wochen mit dem Gemisch von Zinnchlorür und Salzsäure an der Luft gestanden hatte, zeigte durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge abgeschieden, einen weit über dem des Naphtylamins liegenden Schmelzpunkt. Durch fractionirte Krystallisation aus Benzol gelang es, dasselbe in Naphtylamin und eine zweite Verbindung zu zerlegen, welche bei  $98^{\circ}$  C. schmolz und sich vermöge ihrer geringeren Löslichkeit in Benzol leicht von beigemischtem Naphtylamin befreien liess. Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln. Sie besitzt basische Eigenschaften und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	67.6 pCt.	67.8 pCt.
H	4.5 -	4.8 -
N	7.8 -	8.1 -
Cl	20.1 -	19.7 - 19.85 -

Die neue Verbindung ist daher Chlornaphtylamin. Diese Auffassung wurde weiter durch ihre Ueberführung in die Acetverbindung,  $C_{10}H_6Cl.NH(C_2H_3O)$ , bestätigt, welche durch längeres Kochen mit Eisessig am Rückflusskühler erhalten und durch öfteres Umkrystallisiren aus demselben Mittel gereinigt wird. Sie krystallisirt aus Alkohol und Aether, in denen sie leicht löslich ist, in farblosen, bei  $184^{\circ}$  C. schmelzenden Nadeln. (Gef. 15.91 pCt., 15.87 und 16.04 pCt. Chlor, berechn. 16.1 pCt. Chlor). Bezüglich der Entstehung des Chlornaphtylamins liess sich vermuthen, dass sie auf die Bildung von Zinnchlorid aus dem Zinnchlorür unter Mitwirkung der Luft, und die Reaction des ersteren auf Naphtylamin zurückgeführt werden könnte. Um dies zu entscheiden, wurde der Versuch derart angestellt, dass Naphtylamin mit Zinnchlorid während vier Wochen der Einwirkung der Luft ausgesetzt wurde. In der That zeigte sich dann das Naphtylamin

zum Theil in Chlornaphtylamin von den beschriebenen Eigenschaften verwandelt. Versucht man dagegen die Reaction des Zinnchlorids auf Naphtylamin durch Erwärmen zu beschleunigen, so verläuft die Reaction anders, indem dann unter Bildung von Farbstoffen die Amidgruppe angegriffen wird. Der hier beobachtete Fall der Chlorirung von Naphtylamin bei der Reduction von Nitronaphtalin ist analog dem von Beilstein und Kuhlberg beim Orthonitrotoluol beobachteten, bei welchem sie neben dem Orthotoluidin Chlortoluidin erhielten.

Berlin, Organ. Laborat. der kgl. Gewerbe-Akademie.

**305. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltiger Verbindungen mittelst Kaliumpermanganat.**

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Wir haben die Untersuchungen, von welchen wir der Gesellschaft vor einiger Zeit<sup>1)</sup> einen kurzen Auszug mittheilten, fortgesetzt und geben heute eine Uebersicht der weiteren Ergebnisse. Dieselben umfassen die nähere Untersuchung der aus dem Anilin entstehenden Produkte und die Resultate, zu denen wir bei der Oxydation des Ortho- und Paratoluidins gelangt sind.

Anilin.

Wie schon in der vorigen Mittheilung erwähnt, tritt bei der Oxydation des Anilins durch  $\text{KMnO}_4$  unter den von uns eingehaltenen Bedingungen Oxalsäure auf. Wir haben viele Versuche angestellt um zu ermitteln, ob die auftretende Menge Oxalsäure constant bleibt. Wir wollen hier nur die beiden Versuche aufnehmen, welche die am meisten aus einander liegenden Zahlen gegeben haben. Es wurde in diesen beiden Fällen 22.05 und 23.8 pCt. des im verbrauchten Anilin enthaltenen Kohlenstoffs als Oxalsäure erhalten, so dass fast ein Viertel des Kohlenstoffs zu Oxalsäure oxydirt wird.

Wir dürfen nicht unerwähnt lassen, dass es hierbei von der grössten Wichtigkeit ist, die Oxydation nicht eher zu unterbrechen, als bis die Einwirkung des  $\text{KMnO}_4$  so träge geworden ist, dass stundenlanges Erhitzen erforderlich ist, um einige Cc. der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zu entfärben. So erhielten wir in einem Versuche, bei dem nur 7.2 Gr.  $\text{KMnO}_4$  (statt 8—9 Gr.) auf 1 Gr. Anilin verbraucht waren 16.7 pCt. Oxalsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1936.