

Die Gesamtausbeute an rohem Oel war eine gute. 35 g Anilin lieferten 31 g Rohprodukt. Es kann daher die Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder besser von Schwefelammonium auf eine saure Lösung von Diazobenzol zweckmässig zur Darstellung von Phenylsulfid benutzt werden. Das nach obigem Verfahren erhaltene Oel wird erst 2—3 Stunden an einem aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt und dann destillirt.

Wir haben dieselben Versuche mit Toluidin wiederholt. Die Bildung der rothgelb gefärbten Verbindung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu der in Salzsäure gelösten Diazoverbindung und deren Zersetzung erfolgt in derselben Weise. Die Reinigung des entstehenden Körpers bot aber bisher Schwierigkeiten, die wir noch nicht überwunden haben.

Auch bei Versuchen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin entstehen neue krystallisirte Körper, doch sind dieselben noch zum Theil stickstoffhaltig.

Wir haben die Fortsetzung der Untersuchung auf den Winter verschoben, da im Sommer das Arbeiten mit dem betreffenden Körper des Geruchs wegen sehr unangenehm ist.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 340. F. Herold<sup>1)</sup>: Ueber einige Derivate des Orthoanisidins.

(Auszug aus der Inauguraldissertation. Freiburg 1881.)

(Eingegangen am 11. Juli.)

Platindoppelsalz des Orthoanisidins,  $2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ , entsteht durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid. Die Verbindung ist sehr unbeständig und muss, um rein erhalten zu werden, sofort abfiltrirt werden. Bleibt sie mit überschüssigem Platinchlorid einige Zeit in Lösung, so färbt sich der Niederschlag dunkel und es lässt sich durch Alkohol aus dem entstandenen Produkt ein Körper ausziehen, der sich mit violetter Farbe löst.

<sup>1)</sup> Hr. Herold hat verschiedene Derivate des Orthoanisidins dargestellt, ehe die Arbeit von Mühlhäuser (Ann. 207, 235) erschienen war. Dieselben (unter anderen die methylyrten Anisidine) sind in den Archives des sciences phys. et naturelles Bd. V, 476, erwähnt. Ich nehme hier nur diejenigen That-sachen auf, die Mühlhäuser nicht erwähnt.

Acetylanisidin,  $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 \\ | \\ NH \end{matrix} \cdot CH_3Cl$ , hat Mühlhäuser durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anisidin dargestellt. Ich erhielt es durch dreistündiges Erhitzen von Orthoanisidin mit Eisessig am aufsteigenden Kühler. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser war es rein. Ich fand den Schmelzpunkt bei  $84^0$ ; Mühlhäuser giebt  $78^0$  an.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Anisidin<sup>1)</sup>. Es wurden eine grössere Anzahl Versuche ausgeführt, um das Orthoanisidin in Guajacol oder Brenzcatechin überzuführen; doch wurden entweder schwarze, schmierige Massen erhalten oder Farbstoffbildung beobachtet.

#### Monochloranisidin.

Bei der Darstellung des Anisidins im Grossen durch Reduktion des Ortho-nitroanisols mit Zinn und Salzsäure, Entfernen des Zinns mit Zink und Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, bleibt in dem schwerer flüchtigen, schwarzen Rückstand ein Körper zurück, den ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Glaser in Ludwigshafen verdanke.

Die betreffende Substanz lieferte durch Umkrystallisiren aus Ligroin und Alkohol einen Körper, der bei  $52^0$  schmilzt und unzersetzt bei  $260^0$  destillirt. Am besten lässt er sich gewinnen, wenn man das erwähnte, in der Technik erhaltene Nebenprodukt erst destillirt und dann aus Alkohol krystallisirt. Es bildet feine, weisse Nadeln oder Prismen; ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Die Analysen zeigen, dass der Körper Monochloranisidin ist.

	Berechnet	Gefunden
C	53.33	53.28 pCt.
H	5.07	5.27 »
Cl	22.54	22.62 »
N	8.88	9.08 »

Dampfdichte (nach V. Meyer).

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3Cl \begin{matrix} OCH_3 \\   \\ NH_2 \end{matrix}$		
	5.46	5.47

Obige Verbindung ist offenbar in derselben Weise entstanden, wie das gechlorte Orthotoluidin, welches Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> als

<sup>1)</sup> Ich habe den Versuch noch öfters wiederholt und jedesmal den Geruch von Guajacol beobachtet; aber nur Spuren erhalten, so dass es mir nicht gelang, analytisch die Bildung von Guajacol zu beweisen. Graebe.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 156, 81.

Nebenprodukt bei der Reduktion von Orthonitrotoluol mit Zinn und Salzsäure erhielten.

#### Salze des Chlororthoanisidins.

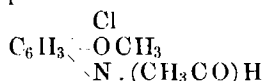
Chlorhydrat,  $C_6H_3Cl(OCH_3)NH_2, HCl$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die anfangs farblos sind, aber sich bald schwach grünlich färben. Es ist in Aether sehr wenig, leichter in Alkohol und sehr reichlich in Wasser löslich.

Das Platindoppelsalz,  $2C_6H_3Cl(OCH_3)NH_2, HCl + PtCl_4$ , bildet ein in gelben Nadeln krystallisirendes, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, und schwer in Aether lösliches Salz.

Das Pikrat,  $C_6H_3Cl(OCH_3)NH_2 + C_6H_2(NH_2)_3OH$ , ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in grünlich gelben Nadeln und schmilzt gegen  $200^\circ$  unter Zersetzung.

Acetylchlororthoanisidin wurde aus Essigsäureanhydrid und Chloranisidin dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, welche bei  $150^\circ$  schmelzen und bei  $326^\circ$  destilliren.

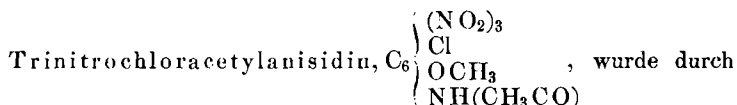
Die Analyse entspricht der Formel:



Durch Nitriren wurden aus der Acetylverbindung folgende Verbindungen erhalten.

Mononitro-Acetylchloranisidin entsteht bei vorsichtigem Zufügen von rauchender Salpetersäure zu der in einem grossen Ueberschuss von Eisessig gelösten Acetylverbindung. Sie bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt bei  $185^\circ$ , ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

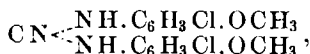
Binitro-Acetylchloranisidin wurde durch Eintragen der gepulverten Acetylverbindung in rauchende Salpetersäure erhalten. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas. Die rothgefärbte Flüssigkeit wird sofort in kaltes Wasser gegossen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden braungelbe, bei  $165^\circ$  schmelzende Nadeln erhalten, deren Analyse der Formel einer Binitroverbindung entsprechen. Blieb obige Lösung in rauchender Salpetersäure einige Zeit stehen, so war dem Dinitrokörper ein Trinitroderivat beigemischt.



Auflösen der Acetylverbindung in rauchender Salpetersäure und Erwärmen der Lösung während kurzer Zeit auf dem Wasserbade erhalten.

Sie bildet orangegelbe Nadeln, schmilzt bei  $198^{\circ}$  und ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Sulfoharnstoff des Chlororthoanisidins,



wurde durch Erhitzen des Chloranisidins mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol während 5 Stunden im Wasserbad erhalten. Er bildet glänzende, weisse Nadeln, schmilzt bei  $152.5^{\circ}$ , löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Chloranisidin und salpetrige Säure lieferten in alkoholischer Lösung ein Oel, welches bei  $190$ — $193^{\circ}$  siedet und vermuthlich das entsprechende Chloranisol ist. Da die Chloranisole noch unvollständig bekannt sind, so konnte ich die relative Stellung von Chlor und Sauerstoff im Chloranisidin nicht durch Vergleich der Eigenschaften ermitteln.

Genf, Universitätslaboratorium.

**341. F. Krafft: Ueber neunzehn höhere Normalparaffine  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  und ein einfaches Volumengesetz für den tropfbar flüssigen Zustand. I.**

(Eingegangen am 11. Juli.)

Eine Reihe ebenso leichter als ergiebiger Versuche, welche von mir mit den früher trotz ihrer hervorragenden Bedeutung viel zu wenig gekannten höheren Fettsäuren angestellt wurden, bildeten wohl das lohnendste Ergebniss meiner bisherigen Nachforschungen auf diesem Gebiete<sup>1)</sup>. Die nachstehenden Resultate von dessen fortgesetzter Bearbeitung liefern einen ersten Beleg für den damals beigefügten Schlusssatz: es werde auf Grund der genannten Vorarbeiten die Untersuchung der grossen homologen Reihe mit ihren wichtigeren Derivaten zu einer umfassenden Ausführung gebracht werden können.

Unter den Gliedern einer heterologen Gruppe beansprucht durchweg der Kohlenwasserstoff ein ganz besonderes Interesse: daher ist es selbst da, wo ein solcher Körper sich nicht in ergiebigen Vorkommnissen als Ausgangsmaterial zur Bereitung seiner Abkömmlinge in bequemer Weise darbietet — man also für derartige Zwecke dem verwandten Alkohol oder der Säure den Vorzug geben muss — von Werth über Mittel zu verfügen die ohne erhebliche Mühe zu beträchtlicheren Mengen des Hydrocarburs gelangen lassen. Für die höheren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1664, 1668; ferner X, 2034; XI, 1412, 1414, 2218; XIII, 1413.