

überschüssiger Schwefelsäure hauptsächlich Phenol neben nur wenig Nitrophenol. Die verdünnte Schwefelsäure scheint unter diesen Bedingungen die Salpetersäure nur unvollständig in Freiheit zu setzen.

Die erwähnten Beispiele zeigen, dass man sehr wohl direct aus den Aminonitrophenolen erhalten kann; es sind dieselben, die man aus den Phenolen selbst erhält. Es ist wahrscheinlich, dass durch eingehenderes Studium der Bedingungen die erwähnte Reaction in manchen Fällen Ausbeuten liefern wird, die sie zu einer brauchbaren Darstellungsmethode machen werden.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

**269. E. Nölting und E. Weingärtner: Zersetzungsproducte von chlorwasserstoffsäurem Acetanilid bei verschiedenen Temperaturen.**

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung des chlorwasserstoffsäuren Acetanilids wurde reines Acetanilid in Aceton gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet; es tritt dabei ziemlich starke Erwärmung ein. Nachdem die Lösung übersättigt war, liessen wir langsam erkalten. Das salzsaure Salz scheidet sich in Form von länglichen biegsamen Nadeln aus. Nach dem Filtriren trocknet man mittelst eines trockenen Luftstromes, um die anhängende Salzsäure und das Aceton zu entfernen.

Die Analyse stimmte auf die Formel  $\left( \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \cdot \text{HCl}$ .

	Berechnet	Gefunden	
HCl	11.94	11.5	11.9 pCt.

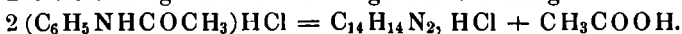
Das Salz zersetzt sich schon in der Kälte mit Wasser in Acetanilid und Salzsäure. An der Luft zieht es stark Wasser an und bildet nach längerer Zeit salzsaures Anilin und Essigsäure. Beim Erhitzen für sich allein im offenen Gefässe tritt ebenfalls Zersetzung ein.

I. Versuch. Wir erhitzen nun das so erhaltene Salz in geschlossenen Röhren während einer halben Stunde auf 250°. Der Röhreninhalt stellte eine krystallinische Masse dar; dieselbe wurde mit Salzsäure aufgenommen und mit Natronlauge gefällt. Es fiel eine feste Base aus, die filtrirt und umkrystallisirt schöne weisse Nadeln bildete und den Schmelzpunkt 132° zeigte. Auch die übrigen Eigen-

schaften stimmten vollständig mit denjenigen des Aethenyldiphenylamins überein, und eine Analyse ergab den richtigen Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	13.33	13.5 pCt.

Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung:



II. Versuch. Wir erhitzen während 6 Stunden auf 280°. Der Inhalt der Röhre bildete hier eine schmutzig gelbe Masse. Sie wurde mit heisser Salzsäure ausgezogen, von harzigen Verunreinigungen abfiltrirt und einer fractionirten Fällung unterworfen, wobei wir wenig einer festen gelblichweissen Base erhielten. Dieselbe löste sich in wenig Salzsäure schön gelborange, mit viel Salzsäure entstand eine hellgelb gefärbte Lösung. Die Base erwies sich als Flavanilin.

III. Versuch. Wir erhitzen nun das salzsaure Acetanilid 10 Stunden lang auf 280—300°. Der Inhalt der Röhre stellte eine schwarze, harzige Masse dar. Sie wurde wieder wie vorher mit Salzsäure ausgezogen. Nach dem Abfiltriren blieb viel einer theerigen halbfesten Substanz zurück. Die salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge versetzt, wobei sofort ein intensiver Chinolingeruch auftrat und ein gelbes Oel sich ausschied.

Zur Reinigung dieses Oeles destillirten wir dasselbe mittelst Wasserdampf und erhielten mit Anilin stark verunreinigte Chinolinbasen. Im Kolben blieb eine schwarze körnige Substanz zurück. Um das Anilin von den Chinolinderivaten zu trennen, wurde das Gemisch in Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit gekocht und das gebildete Phenol mit Aether entfernt. Nach viermaligem Behandeln mit Natriumnitrit konnten nur noch Spuren von Anilin nachgewiesen werden. Die Chinolinbasen wurden nun in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgezogen und fractionirt.

Die ersten Destillationsproducte gingen bei 220° über, dann stieg das Thermometer rasch auf 250°; zwischen 250—265° destillirte eine ziemliche Menge. Der grösste Antheil ergab sich von 265—268° und zwischen 270—280° wurde die letzte Fraction erhalten.

Die beiden ersten Fractionen enthielten noch etwas Anilin. So ergab eine Stickstoffbestimmung vom 250—265° siedenden Antheil 10.51 pCt. Stickstoff, Chinolin verlangt zwar nur 10.85 pCt. Stickstoff, aber mittelst der Chlorkalk- und Diazo-Reactionen konnten noch Spuren primärer Amine nachgewiesen werden.

Die dritte Fraction war rein und enthielt keine Spur von Anilin. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

N	8.94 pCt.
C	83.6 »
H	7.04 »
	<hr/> 99.94 pCt.

Ein Aethyl- oder Dimethylchinolin verlangt:

	$C_{11}H_{11}N$	
N	8.91	pCt.
C	84.08	»
H	7.01	»

Das Chloroplatinat bildet schöne gelbe Blättchen. Eine Platinbestimmung ergab  $(C_{11}H_{11}N, HCl)_2PtCl$ .

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.83	26.99

Das Jodmethylat stellt schöne kanariengelbe Nadelchen dar, die bei  $203^{\circ}$  schmelzen. Das Chlorat besteht aus langen schön ausgebildeten rothen Nadeln.

Von der vierten Fraction ( $270-280^{\circ}$ ) war zu wenig vorhanden, um noch einmal eine Destillation vorzunehmen, deshalb wurde das Platindoppelsalz dargestellt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Das Doppelsalz enthielt 26.03 pCt. Platin.

Ein Trimethylchinolin-Chloroplatinat müsste 25.83 pCt. Platin enthalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

8.19 pCt. Stickstoff, während sich für  $C_{12}H_{13}N$  8.14 pCt. Stickstoff berechnet.

Beide analysirten Chinolinderivate sind flüssig, besitzen den bekannten Geruch und geben mit Zinkchlorid und Phtalsäureanhydrid erhitzt die bekannten gelben Chinaldinfarbstoffe; sie sind also wahrscheinlich Methyl- und Dimethylchinaldin.

Die bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene körnige Substanz wurde der trockenen Destillation mit Zinkstaub unterworfen, wobei einige Tropfen eines gelben Oeles überdestillirten, das starken Chinolingeruch besass. Der Rückstand bestand demnach wahrscheinlich aus polymerisirten Chinolinen oder Oxychinolinen.

Die Ausbeute an Chinolinderivaten ist sehr schlecht (einige Procent). Wir glaubten die Entstehung derselben durch die Einwirkungen von etwas anhängendem Aceton erklären zu können; deshalb wiederholten wir die gleichen Versuche mit aus Toluol- oder ätherischer Lösung dargestelltem salzsaurem Salz. Die Resultate blieben die gleichen.

Um vielleicht eine grössere Ausbeute zu erzielen, wurden weitere Versuche gemacht. Wir erhitzten salzsaures Anilin mit Essigsäureanhydrid und erhielten hauptsächlich Flavanilin neben wenig Chinolinderivaten. Die gleichen Resultate wurden mit Anilin und Chloracetyl erhalten. Die Chinaldine stammen übrigens nicht aus der Zersetzung von intermediär gebildetem Flavanilin, denn letzteres kann man ohne

jegliche Veränderung stundenlang auf 300° erhitzen. Acetparatoluid liefert wie Acetanilid ein Chlorhydrat von der Formel:



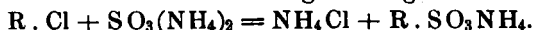
Auch Benzanilid verbindet sich mit Salzsäure zu einem Salze, das aber ziemlich unbeständig ist. Auf 300° erhitzt liefert dasselbe Benzenyldiphenylamidin neben Benzoesäure.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

### 270. Adolf Monari: Ueber einige neue Sulfonsäuren.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 1. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Erwärmen eines Haloidderivats mit der gesättigten Lösung eines neutralen Alkalisulfits hat man genau folgende Reaction:



Hemilian<sup>2)</sup> schlug vor, zur Darstellung der Sulfonsäuren, statt des nach der Methode von Strecker<sup>3)</sup> angewandten Kaliumsulfits, sich lieber des Ammoniumsulfits zu bedienen.

Auf die Aufforderung des Hrn. Prof. Guareschi studirte ich die Wirkung des Ammoniumsulfits auf einige gechlorte und gebromte Derivate fetter Kohlenwasserstoffe, um zu prüfen, ob sich dieselben in Gegenwart dieses Reagens in gleicher Weise verhalten und welchen Einfluss die Stellung des Chlors oder des Broms in dem Kohlenwasserstoffmoleküle auf die leichtere oder schwerere Austreibung des Haloids durch die Wirkung der Sulfite und Substitution desselben durch SO<sub>3</sub>H-Gruppen ausübe. Wiewohl meine Ergebnisse zur Aufstellung allgemeiner Regeln nicht berechtigen, so dürften sie doch von einigem Interesse sein.

Ich experimentirte mit gewöhnlichem Propylenbromid, mit dem isomeren Trimethylenbromid, mit Monochloräthylenchlorid und Monobromaethylenbromid. Es hat sich dabei keine intermediäre Chlor- oder Bromsulfosäure gebildet. Ich er-

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde in extenso veröffentlicht in den Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, 1884, und in den Annali di Chimica e Farmacologia, 1885, vol. II.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 562.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Chemie, neue Reihe, Bd. IV, S. 213.