

Seine Löslichkeit wurde nach der Methode von V. Meyer bestimmt:

I. 2.0134 g einer bei 15<sup>0</sup> gesättigten Lösung gaben 0.0100 g wasserfreies Salz beim Eindampfen

II. 5.1731 g gaben 0.0256 g Salz.

Hiernach enthält die bei 15<sup>0</sup> gesättigte Lösung folgende Procentmengen an Salz:

	I.	II.
Löslichkeit	0.50	0.49 pCt.

Es ist uns nicht gelungen, eine Monofluorbenzoësäure in dem Product der Einwirkung von Chromhyperfluorid auf Benzoësäure zu entdecken, obgleich wir mit der grössten Sorgfalt hiernach gesucht haben.

Es liegt nicht in unserer Absicht, das Studium dieser Difluorbenzoësäure fortzusetzen, um nicht in das Gebiet des Hrn. Paternò einzugreifen, welcher das Studium der organischen Verbindungen bereits begonnen hat, in welchen Wasserstoff durch Fluor ersetzt ist, wir wollen uns aber das Recht vorbehalten, die Einwirkung des Chromhyperfluorids auf organische Substanzen zu erforschen.

Harvard University U. S. A., 12. Juni 1885.

### 395. L. M. Norton und A. W. Allen: Ueber die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf die Anilide.

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

Verdünnte Salpetersäure wirkt auf die aromatischen Verbindungen meist als oxydirendes Agens. In sehr wenigen Fällen wie bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol<sup>1)</sup> ist eine Einführung der Nitrogruppe beobachtet worden. Wir haben das Verhalten von Salpetersäure mit dem specifischen Gewicht 1.029 gegen substituirte Anilide einer Prüfung unterzogen und wollen die hierbei erlangten unerwarteten Resultate mittheilen.

#### Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Methylacetanilid.

Das Methylacetanilid wurde nach Hepp's Methode<sup>2)</sup> dargestellt und schmolz bei 99.5<sup>0</sup>. Die Substanz wurde in einem grossen Volumen (1 g auf 100 ccm.) Salpetersäure von 1.029 spec. Gewicht aufgelöst

<sup>1)</sup> Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. 110, 151.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 329.

und die Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt in wenigen Augenblicken eine braune Farbe an, trübt sich nach halbstündigem Kochen und beginnt einen gelben Körper auszuscheiden. Zweistündiges Erhitzen ist zur Vollendung der Reaction nöthig. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein Theil des gelben Körpers, welcher zuvor in der heissen verdünnten Salpetersäure gelöst war, in Form von gelben Krystallen aus. Das Product war indessen selbst in heissem Wasser wenig löslich, liess sich aber leicht durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen, in welchem es leicht löslich war. Die Substanz schmolz bei  $175^{\circ}$ . Die Analysen erwiesen sie als Dinitromethylanilin.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3$
C	42.25	42.64 pCt.
H	4.54	3.55 »
N	21.13	21.32 »

Dieses Dinitromethylanilin ist vielleicht identisch mit dem von Leymann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Dinitrodimethylanilin erhaltenen, für welches er den Schmelzpunkt  $178^{\circ}$  angiebt und das die Constitution  $NHCH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$  besitzt. Leymann hat indessen gefunden, dass durch die Einwirkung von Brom auf sein Dinitromethylanilin ein Bromdinitranilin mit dem Schmelzpunkt  $153-154^{\circ}$  gebildet wird, während wir bei einer entsprechenden Behandlung unseres Dinitromethylanilins mit Brom einen gelben Körper erhielten, welcher aus Eisessig gut krystallisirte und welcher den Schmelzpunkt  $147^{\circ}$  besitzt. Der Zusammensetzung nach ist er Bromdinitromethylanilin.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_2Br(NO_2)_2NHCH_3$
C	30.15		30.43 pCt.
H	2.74		2.18 »
Br	29.43	29.45	28.98 »

Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge lieferte das Bromdinitromethylanilin ein Bromdinitrophenol, mit dem Schmelzpunkt von  $114-115^{\circ}$ , welches mit dem Bromdinitrophenol von Laurent identisch ist und demgemäss die Constitution besitzt  $OH : NO_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6^2)$ . Dies beweist, dass die beiden durch die verdünnte Salpetersäure eingeführten Nitrogruppen die Metastellung zu einander einnehmen.

Wendet man zur Nitrirung eine Salpetersäure an, welche nur halb so stark ist als oben angegeben ist, so bildet sich freilich auch dieselbe Verbindung, indessen weniger leicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1234.

<sup>2)</sup> Körner, Jahresb. f. Chem. 1875, 337.

### Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Aethylacetanilid.

Diese Verbindung wurde mit verdünnter Salpetersäure (1.029 spec. Gew.) auf die oben beim Methylacetanilid beschriebene Weise erhitzt. Die Flüssigkeit wurde bald gelb und schied ein Oel aus, welches beim Erkalten fest wurde. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure und darauf aus verdünntem Alkohol wurde die Substanz gereinigt. Sie schmolz bei  $114^{\circ}$ .

Die Analyse liess finden:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2NHC_2H_5$
N	19.93	19.90 pCt.

Das so erhaltene Dinitroäthylanilin ist mit dem von Romburgh durch Einwirkung von Aethylamin auf  $\alpha$ -Dinitrobrombenzol gewonnenen<sup>1)</sup> identisch und besitzt demnach die Constitution  $NHC_2H_5 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$ . Das Verhalten der verdünnten Salpetersäure gegen Aethylacetanilid ist also analog der Einwirkung der Säure auf Methylacetanilid.

### Verhalten der verdünnten Salpetersäure gegen Acetdiphenylamin (Phenylacetanilid).

Acetdiphenylamin wurde mit verdünnter Salpetersäure genau wie in den oben erwähnten Fällen gekocht. Die Flüssigkeit nahm bald eine dunkle Farbe an und schied eine krystallinische Materie aus. Diese wurde durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle und darauf folgende Krystallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $135^{\circ}$ . Die Analysen ergaben Zahlen, welche beweisen, dass die vorliegende Substanz Trinitrodiphenylamin ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9N_4O_6$
C	47.51	47.36 pCt.
H	3.58	2.63 »
N	18.59	18.42 »

Das Trinitrodiphenylamin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol und Essigäther und ebenso in Essigsäure; es lässt sich aus dem letztgenannten Lösungsmittel sehr leicht in krystallinischer Form erhalten und zwar in schönen gelben Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2674.

### Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Methylpropionanilid.

Wir stellten zuerst Methylpropionanilid aus Methylanilin und Propionylehlorid dar, fanden es indessen später vortheilhafter, es aus Propionanilid nach Hepp's Methode zu bereiten. Es schmilzt bei  $58.5^{\circ}$  und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5NCH_3 \cdot C_3H_5O$ .
C	73.93	73.62 pCt.
H	8.29	7.97 »

Kochende verdünnte Salpetersäure greift Methylpropionanilid mit grosser Leichtigkeit an und sondert daraus eine gelbe Substanz ab. Das so gewonnene Product wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und gab den Schmelzpunkt  $175^{\circ}$ . Die Substanz war Dinitromethylanilin identisch mit dem aus Methylacetanilid durch verdünnte Salpetersäure erhaltenen.

### Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Methylbenzanilid.

Methylbenzanilid wurde aus Benzoylchlorid und Methylanilin dargestellt. Verdünnte Salpetersäure wirkt nur schwer auf Methylbenzanilid ein. Nach 30 Minuten langem Kochen scheidet sich nur in geringer Menge ein Oel ab und muss man das Sieden acht Stunden fortsetzen, um die Reaction zu Ende zu führen. Das hierbei gebildete Oel wird beim Erkalten fest, es ist aber schwer daraus ein reines krystallisirtes Product zu erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther gelang es uns indessen schliesslich gelbe Krystalle zu erhalten, welche mit denen des Dinitromethylanilins identisch zu sein schienen. Um allen Zweifel zu benehmen, haben wir eine Stickstoffbestimmung derselben gemacht.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5(NO_2)_2NHCH_3$
N	20.54	21.32 pCt.

Demnach ist das Product augenscheinlich mit dem aus Methylacetanilid sowie aus Methylpropionanilid erhaltenen identisch, doch ist es unmöglich, es in absolut reinem Zustande zu isoliren, wenn man vom Methylbenzanilid ausgeht.

### Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Benzoyldiphenylamin (Phenylbenzanilid).

Das Benzoyldiphenylamin bereiteten wir aus Diphenylamin durch Benzoylchlorid. Benzoyldiphenylamin ist in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich und widersteht ihrer Einwirkung in hohem Grade. Selbst nach viertägigem Kochen war nur eine geringe Menge des vorhandenen

Benzoyldiphenylamins zersetzt. Wir erhitzen das Anilid während des Tages am Rückflusskühler, filtrirten am Abend ab, entfernten am Morgen die wenigen während der Nacht abgeschiedenen Krystalle und setzten dann das Kochen fort. Auf diese Weise gelang es uns schliesslich eine beträchtliche Menge der krystallisirten Substanz zu erhalten. Diese bestand zum grössten Theile aus unzersetztem Benzoyldiphenylamin, enthielt aber auch Trinitrodiphenylamin, welches mit dem durch die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Acetdiphenylamin erhaltenen identisch ist.

Man kann aus den oben erwähnten Fällen ersehen, dass verdünnte Salpetersäure aus den substituirtten Aniliden die Säuregruppe entfernt. Acetanilid wird andererseits durch Salpetersäure von der Stärke, wie wir sie zu unseren Experimenten verwendeten, nicht angegriffen. Es ist desshalb wahrscheinlich, dass im Momente der Entfernung der Säuregruppe das Molekül der Einwirkung der Salpetersäure besonders zugänglich ist und Nitrogruppen in dasselbe einföhrbar sind, für welche gewöhnlich rauchende Salpetersäure erforderlich ist. Es liess sich beobachten, dass die Einführung dieser Nitrogruppen um so leichter von Statten geht, je leichter sich die Säuregruppe aus den Aniliden entfernen lässt.

Bisweilen beobachteten wir in geringem Grade bei den Versuchen die Entstehung anderer Nitroverbindungen und zwar wahrscheinlich den oben beschriebenen isomerer Nitroverbindungen. Die Untersuchung wird weiter fortgesetzt<sup>1)</sup>.

Boston, Institute of Technology.

---

### 396. Th. Chandelon: Beitrag zum Studium der Peptonisation. — Chemische Theorie der Verdauung.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> habe ich gezeigt, dass Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung auf Albumin dieses in Peptone verwandelt. Die so hervorstechende Analogie, welche zwischen dieser Reaction und dem Verdauungsprocess durch die peptischen Fermente besteht, führte mich zu der Vermuthung, dass die Wirkung dieser Fermente darauf beruhe, dass sie entweder dauernd Wasserstoffhyper-

---

<sup>1)</sup> Die Einwirkung von Brom auf substituirtte Anilide ergiebt ebenfalls unerwartete Resultate und beschäftige ich mich gegenwärtig mit deren Untersuchung.

L. M. Norton.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2144.