

530. E. Nölting: Zur Constitution der Phtalsäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Die Stellung der drei Phtalsäuren ist seit langer Zeit festgestellt, jedoch ist die Ableitung derselben eine ziemlich complicirte. Auf der Untersuchung über die isomeren Xylidine von Forel und mir fussend, lässt sich ein neuer und sehr einfacher Beweis für dieselbe beibringen. Wie bekannt, liefern die drei Xylole bei der Oxydation die drei Phtalsäuren. Wie ich mich überzeugt habe, verläuft dieselbe mit Permanganat besonders glatt und giebt ausgezeichnete Ausbeuten. Nun leiten sich vom Metaxylyl drei isomere Nitroxylöle, Xylidine und Xylenole ab; vom Orthoxylyl zwei, vom Paraxylyl nur eines. Der Isophtalsäure kommt demnach die Stellung 1, 3 zu, der Phtalsäure 1, 2, der Terephtalsäure 1, 4, wenn man die Kékulé'sche Benzolformel den Betrachtungen zu Grunde legt. Der Beweis ist, wie man sieht, sehr einfach, und dem von Körner¹⁾ für die Dibrombenzole und von Griess²⁾ für die Phenylendiamine geführten ganz analog.

Mülhausen i./E., École de Chimie.

531. J. Klingel: Ueber *p*-Amidoacetophenon, *o*-Amido-*m*-acetyltoluol und einige Derivate dieser Körper.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aromatische primäre Amine und Alkohole der Fettreihe reagiren, wie bekannt, beim Erhitzen mit Chlorzink in der Weise, dass je- weilen direct, d. h. ohne eine Uebergangsverbindung, ein normal homo- loges, also wieder ein primäres Amin entsteht.

Radiale der Fettsäuren scheinen bis jetzt noch nicht direct in den Kern der aromatischen Amine eingeführt worden zu sein.

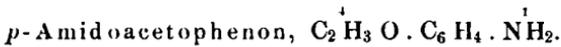
Dagegen erhielt Higgin³⁾ im hiesigen Universitätslaboratorium durch die Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorzink auf Anilin ein benzoylirtes Amidobenzophenon, aus dem sich das Amidobenzophenon

¹⁾ Gazzetta Chimica Italiana 1874. S. 305. Jahresbericht 1875, S. 299.²⁾ Diese Berichte VII, 1226.³⁾ Diese Berichte XII, 679 und XV, 1451.

phenon leicht isoliren liess, und ebenso hat Doebner¹⁾ aus Phtalanilin und Benzoylchlorid ein benzoylirtes Phtalanilin, und aus diesem eine mit dem obigen Amidobenzophenon identische Base (*p*-Benzoanilin) dargestellt.

Die directe Einführung von Fettsäureradicalen, vor Allem das der Essigsäure in den Kern des Anilins musste um so mehr Interesse haben, als das Orthoacetylderivat dieser Base (*o*-Amidoacetophenon) in Beziehungen zur Indigogruppe steht. Ist es ja in neuester Zeit Baeyer und Bloem²⁾ gelungen, aus dem in der Seitenkette gebromten *o*-Amidoacetophenon Indigo darzustellen.

Veranlasst durch Hrn. Prof. Merz, habe ich Σ Versuche, über die Einführung der Acetylgruppe in den Kern des Anilins und Orthotolidins unternommen und lasse ich deren Ergebniss folgen³⁾.



Um ein Amidoacetophenon (Amidoacetylbenzol oder Acetoanilin), beziehungsweise dessen Acetylderivat zu erhalten, erhitzte ich Anilin-Chlorzink zuerst mit Eisessig auf 150, 200 und bis 250⁰, aber unter allen Umständen entstand nur mehr oder weniger reines Acetanilid.

Bessere Resultate ergab die Anwendung von Essigsäureanhydrid an Stelle des Eisessigs.

Wie Vorversuche lehrten, erhält man beim Erhitzen von Anilin-Chlorzink mit Essigsäureanhydrid auf 200⁰ die Acetylverbindung einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Base, aber ausserdem reichlich ein nur wenig erquickliches Nebenproduct, dessen Menge jedoch, nach Maassgabe durch andere Versuche, sehr abnimmt, wenn bei nicht so hoher Temperatur operirt wird.

Gute Dienste leistete das folgende Verfahren:

Man erhitzt Anilin, Chlorzink und Essigsäureanhydrid, im Verhältniss von 2:3:5 Gewichtstheilen, während vier bis fünf Stunden unter Rückfluss zum Sieden. Die Reactionsmasse, eine braune, zähe Flüssigkeit, wird mit concentrirter Salzsäure, in der sie sich leicht löst, anhaltend gekocht, um alles Säureamid zu zersetzen, und dann mit so viel überschüssiger Natronlauge vermischt, dass das zuerst ausgefällte Zinkhydrat wieder vollständig in Lösung geht. Gleichzeitig scheidet sich aufschwimmend ein braunes Oel ab, welches noch Anilin enthält, aber doch in der Regel allmählich erstarrt. Das Oel wird mittelst eines Scheidetrichters gesondert und hierauf, um das Anilin

¹⁾ Ibid. XIII, 1011.

²⁾ Ibid. XVII, 963.

³⁾ Vorläufige Mittheilung, diese Berichte XVII, 1613.

zu entfernen, mit Wasserdampf behandelt. Sobald kein Anilin mehr übergeht, filtrirt man die erhaltene Lösung von noch ungelösten Theilen. Letztere werden wiederholt mit frischem Wasser ausgekocht, so lange eben, als dieses noch etwas löst.

Im Rückstand bleibt ziemlich viel dunkle, wie Harz aussehende Substanz ¹⁾).

Die verschiedenen Auszüge vereinigt man, concentrirt sie durch Eindampfen und lässt dann erkalten, wobei lange, die ganze Flüssigkeit durchsetzende, verflachte, fächerförmig geordnete Nadeln anschliessen, welche nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein weiss erscheinen und durch ihren constanten Schmelzpunkt als einheitliche Substanz erkannt werden.

Das vom Anilin befreite, sonst rohe Reactionsproduct lässt sich auch so reinigen, dass man es in Aether löst und zur Lösung Petroläther bis zur beginnenden Fällung setzt, worauf abfiltrirt, und die Lösung sich selbst überlassen wird. Aus dem rückständigen Petroläther schiessen darin nur wenig lösliche, verflachte gelbe Nadeln an, welche man durch nochmaliges Umkrystallisiren völlig weiss und mit demselben Schmelzpunkt wie das frühere Präparat erhält.

Im Ganzen jedoch ist das erste Verfahren vorzuziehen.

Die Elementaranalyse des normalen Präparats lieferte auf die Formel eines Amidoacetylbenzols, C_8H_9NO , stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	71.11	71.28 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.92 »

Der Krystallbeschaffenheit obiger Base ist bereits gedacht worden. Dieselbe schmilzt bei $105-106^{\circ}$, siedet unzersetzt bei $293-295^{\circ}$, während das isomere Acetanilid unter denselben Umständen bei 295° destillirte. In Weingeist, Aether, auch in heissem Wasser ist die Base leicht, in kaltem Wasser schwer, in Benzol und Petroläther sehr schwer löslich.

Die hier gemachten Angaben stimmen in der Hauptsache durchaus überein mit denen von Drewsen ²⁾ über das *p*-Amidoacetophenon (Schmp. 106°), so dass ich offenbar den gleichen Körper erhalten hatte.

Die Ausbeute an Amidoketon betrug $50-60$ pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins.

Ein Ueberschuss an Essigsäureanhydrid trägt zu geringerer Bildung des harzartigen Nebenproductes bei.

¹⁾ Diese Substanz besitzt basische Eigenschaften, war aber bis jetzt weder für sich noch in ihren Salzen krystallisirt zu erhalten.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 163.

Salze des Amidoacetophenons.

Mit Säuren bildet das Amidoacetophenon gut krystallisirende Salze; dieselben lösen sich in überschüssiger Säure meist leicht auf, wesshalb solche zu vermeiden ist. Die von mir untersuchten Salze enthalten kein Krystallwasser. Bei 100° zersetzen sie sich theilweise schon und müssen desshalb über Schwefelsäure getrocknet werden.

Hydrochlorat, $(C_2H_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)HCl$.

Dieses Salz wird am besten dargestellt, indem man trockenen Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base leitet. Es scheidet sich hierbei in feinen weissen Nadeln aus und wird durch Abwaschen mit Aether analysenrein erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es grössere Nadeln.

Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.69	20.73 pCt.

Das salzsaure Amidoacetophenon ist in Wasser und Weingeist in der Kälte leicht, beim Erwärmen sehr leicht löslich.

Sulfat, $(C_2H_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2H_2SO_4$.

Diese Verbindung erhält man nach dem Vermischen einer heissen concentrirten wässrigen Lösung der Base mit der theoretischen Menge Schwefelsäure beim Erkalten in weissen Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure fällt aus einer ätherischen Lösung der Base das Sulfat in seiden-glänzenden Nadelchen.

Schwefelsäurebestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	26.63	26.95 pCt.

Das Sulfat wird auch von kaltem Wasser und Weingeist leicht gelöst, aber doch nicht in dem Grade wie das Hydrochlorat.

Oxalat, $(C_2H_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2H_2C_2O_4$.

Werden die theoretischen Mengen Amidoacetophenon und Oxalsäure in wässriger Lösung zusammengebracht, diese stark eingedampft, so schießt das Oxalat beim Erkalten in rosettenförmig gruppirten, nierenartigen, weissen Krystallbildungen an. Dasselbe ist in Wasser und Weingeist auch in der Kälte leicht löslich.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	60.00	60.44 pCt.
Wasserstoff	5.55	5.93 »

Platindoppelsalz, $(C_8H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung des Amidoacetophenons das obige Salz in feinen gelben Nadeln.

Platinbestimmung.

	Berechnet	Gefunden.
Platin	28.62	28.89 pCt.

Das Platindoppelsalz ist schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Weingeist, etwas schwerer löslich in Aether, sehr schwer löslich dagegen, auch beim Erwärmen, in Wasser.

Acetylamidoacetophenon, $C_2H_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$.

Wie aus Früherem ersichtlich, entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chlorzink-Anilin ein acetyliertes Amidoacetophenon. Die Reindarstellung dieses Körpers ist jedoch wegen des stets noch beigemengten Acetanilids umständlich; aber sie gelingt leicht bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und reinem Amidoacetophenon.

Genannte Körper wirken unter Erwärmen auf einander ein. Die Reaction wurde durch einstündiges Erhitzen unter Rückfluss zu Ende geführt. Hierbei resultirte ein braungelbes öliges Liquidum, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde dieser Körper rein weiss erhalten.

Seine Elementaranalyse stimmte auf die erwartete Acetylverbindung, $C_{10}H_{11}NO_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	67.79	67.70 pCt.
Wasserstoff	6.21	6.46 »

Das Acetylamidoacetophenon krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln, welche bei 166—167° schmelzen. In Weingeist und in heissem Wasser ist es leicht, in kaltem Wasser wenig löslich.

Oxyacetophenon (Acetylphenol), $C_2H_3O \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Dieses Phenol wurde aus dem Amidoacetophenon unter intermediärer Bereitung des entsprechenden Diazochlorids dargestellt.

Ich setzte zur gut gekühlten Lösung der Base in verdünnter Salzsäure nach und nach die berechnete Menge Natriumnitrit, ebenfalls in kalter Lösung. — Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde nach einigem Stehen mit Wasser vermischt, sodann am Rückflusskühler langsam schliesslich bis zum Sieden erhitzt. Hierbei färbte sie sich allmählich dunkler, und es trat unter starkem Schäumen eine lebhaft Stickstoff-

entwicklung ein, aber eine Ausscheidung fand nicht statt. Nach beendeter Gasentwicklung und dem Erkalten der Lösung wurde das entstandene Phenol durch Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess eine gelbliche Krystallmasse, welche keinen Stickstoff mehr enthielt und durch Umkrystallisiren aus Aether rein weiss erhalten wurde.

Analysenergebniss wie erwartet:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.58	70.47 pCt.
Wasserstoff	5.88	6.21 »

Das Oxyacetophenon krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung beim Abdunsten in radialen gruppirten weissen Nadeln, schmilzt bei 107° , löst sich in Wasser, besonders reichlich in der Wärme, ferner leicht in Weingeist, Aether und in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Obwohl über die Stellung des Acetyls zum Amid im Molekül des Amidoacetylbenzols in Folge der übereinstimmenden Eigenschaften mit dem Paraamidacetophenon von Drewsen kaum ein Zweifel bestehen konnte, so hatte es doch Interesse, die von mir erhaltene Base in einen Körper von ganz bestimmt bekannter Constitution überzuführen.

Zu dem Behufe stellte ich zuerst das ihr entsprechende gejedete Keton dar, um von diesem aus durch Oxydation zur Parajodbenzoesäure zu gelangen.

Jodacetophenon (Acetyljodbenzol), $C_2H_3O \cdot C_6H_4J$.

Die Ueberführung des Amins in die correspondirende Jodverbindung wurde, wie üblich, durch Vermittlung des Diazochlorids bewerkstelligt.

Setzt man zu der Lösung des Diazochlorids, welche in bekannter Weise bereitet wird, überschüssige Jodwasserstoffsäure, so entsteht sofort eine braune, wolkige Trübung. Schon in der Kälte beginnt sodann die Entwicklung von Stickstoff, während zugleich ein aromatischer Geruch auftritt. Beim Erwärmen klärt sich die Flüssigkeit allmählich, indem sie ein dunkel gefärbtes Oel absetzt. Schliesslich wurde bis zum Kochen erhitzt und dieses ungefähr eine halbe Stunde fortgesetzt. — Ueber Nacht erstarrte das Oel zu einer krystallinischen Masse; auch hatte sich in der Flüssigkeit eine weisse flockige Ausscheidung gebildet.

Die Masse war durch etwas freies Jod verunreinigt. Ich habe deshalb das gesammte Reactionsproduct mit Aether ausgeschüttelt,

den ätherischen Auszug zuerst mit einer Lösung von unterschweflig-saurem Natrium, hierauf, um etwa gebildetes Phenol zu entfernen, mit verdünnter Lauge behandelt. Nach dem Verjagen des Aethers blieb das Jodacetophenon als ein gelbbraunliches Oel zurück und erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch; durch Destillation mit Wasserdampf liess es sich leicht reinigen. Ich erhielt es im Destillationswasser suspendirt in Form einer weissen, scheinbar flockigen Substanz, die unter dem Mikroskop als aus sechsseitigen Täfelchen bestehend erkannt wurde.

Der Jodgehalt dieses Präparates stimmte mit dem eines gejodeten Acetophenons überein.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.62	51.55 pCt.

Das Jodacetophenon krystallisirt aus seiner Lösung in Aether beim Abdunsten in weissen Blättchen oder verflachten Nadeln, riecht angenehm und schmilzt bei 79°. In Weingeist und Aether ist es leicht, auch in heissem Wasser nicht unerheblich löslich.

Die Oxydation des Jodacetophenons zu

p-Jodbenzoësäure

gelingt leicht vermittelt Chromsäure.

Ich setzte zur Lösung des Jodacetophenons in Eisessig die berechnete Menge Chromsäure ebenfalls in Eisessiglösung. In der Kälte trat keinerlei Reaction ein, weshalb unter Rückfluss erhitzt wurde, bis die vorher braune Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte; hierauf verdünnte ich mit Wasser. Nun schied sich ein weisser käsiger Niederschlag aus. Derselbe wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt, schliesslich zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt. Das Sublimat bestand aus weissen, perlmutterglänzenden Blättchen; dieselbe Form hatte auch die aus Weingeist krystallisirte Säure.

Ihre Eigenschaften, sowie der Jodgehalt, liessen es ausser allem Zweifel, dass die Parajodbenzoësäure entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.21	51.20 pCt.

Den Schmelzpunkt der sublimirten *p*-Jodbenzoësäure fand ich übereinstimmend mit Beran¹⁾ bei 265—266°, während die aus Weingeist krystallisirte Säure weit niedriger schmolz. Ebenso kann ich seine Angabe über zweckmässige Sublimation und Reinigung der Säure bestätigen.

Es ist somit ein weiterer Beweis geliefert, dass in dem bei der Wechselwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink-Anilin sich

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 137.

bildenden Amidoacetylbenzol das Acetyl zum Amid in die Parastellung tritt.

Wie Doebner¹⁾ gezeigt hat, entsteht aus tertiären Aminen beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und Chlorzink nur dann ein dem Malachitgrün analoger Farbstoff, wenn die Parastellung zum Anid unbesetzt ist. Das dimethylirte Derivat meiner Base durfte hiernach eine diesbezügliche Farbenreaction nicht geben.

Um das

Dimethylamidoacetophenon, $C_2H_3O \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$,

zu erhalten, erwärmte ich einen Theil Amidoacetophenon mit fünf Theilen Jodmethyl unter Verschluss zwei bis drei Stunden auf 100°.

Im Versuchsrohr war kaum Druck vorhanden. Der untere Theil der Reactionsmasse bestand aus intaktem, ziemlich hellem Jodmethyl, das theilweise von gelben, prismenartigen Krystallen durchsetzt war, oben auf schwamm ein braunes Oel. Das Jodmethyl wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, der Röhreninhalt sodann in Aether gelöst und, um etwas freies Jod zu entfernen, mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron durchgeschüttelt, darauf der Aether abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieb eine gelbbraune Krystallmasse von in einander geschobenen Prismen, jedenfalls das Ammoniumjodid. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht, sondern sofort mit Silberoxyd und etwas Wasser auf dem Wasserbade digerirt, dann mit Aether ausgezogen, und nach Verjagung desselben der Destillation unterworfen. Hierbei ging ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus Aether unter Zusatz von Petroläther wurde die Verbindung analysenrein erhalten.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.61	73.45 pCt.
Wasserstoff	7.97	8.26 »

Das Dimethylamidoacetophenon schießt aus Aether in schwach gelb gefärbten, nierenförmigen Aggregaten, aus heissem Wasser in gelblichen Blättchen an. Schmelzpunkt 58—59°. Es löst sich leicht in Weingeist, Aether, sowie in heissem Wasser.

Mit Benzotrichlorid und Chlorzink erwärmt, bildet es, wie erwartet, keine grüne, sondern nur eine dunkelbraune Schmelze, welche sich mit gleicher Farbe in Weingeist löst.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 269.

Das Amidoacetophenon liefert, wenn es in ein ihm correspondirendes Diazosalz übergeführt und dieses mit Phenolen versetzt wird, rothe Farbstoffe.

Analysirt habe ich den mit β -Naphthol erhaltenen Farbstoff, das

Acetophenonazonaphthol, $C_2H_3O \cdot C_6H_4N = NC_{10}H_6 \cdot OH$.

Die Diazochloridlösung wurde in der üblichen Weise dargestellt.

Ich setzte die verdünnte, kalte Lösung des Diazochlorids in einem solchen Betrage zu einer ebenfalls kalten und verdünnten Lösung der Natriumverbindung des β -Naphthols, dass gleiche Moleküle der beiden Körper zusammenkamen.

Augenblicklich schied sich ein rother, krystallinischer Farbstoff aus. Derselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Weingeist umkrystallisirt. So gereinigt, bildet er feine, zu Büscheln gruppirte rothe Nadeln, welche einen schwach grünen, metallischen Glanz zeigen.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.48	74.32 pCt.
Wasserstoff	4.83	5.01 »

Der obige Azokörper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich dagegen in Weingeist. Verdünnte Ammoniakflüssigkeit nimmt ihn auch beim Erwärmen nicht auf, verdünnte Lauge aber leicht und mit dunkelrother Farbe. Seine weingeistige Lösung färbt Seide zwar lebhaft, aber nicht gerade schön roth.

Die Versuche, aus dem Amidoacetophenon das ihm zu Grunde liegende Keton, also das Acetophenon darzustellen, führten nicht zum Ziel.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in die weingeistige Lösung des Amidoacetophenons hat zwar Drewsen¹⁾ Acetophenon erhalten, jedoch war die Ausbeute eine sehr geringe.

Ich beabsichtigte deshalb die Amidogruppe in anderer Weise, mittelst Zinnsalz, zu eliminiren.

Zu der bis zum Gefrieren abgekühlten Diazochloridlösung, die keine freie Salzsäure enthielt, wurde nach und nach Zinnsalz, schliesslich bis zum bedeutenden Ueberschuss, gesetzt. Nach jeder Zugabe trat starkes Schäumen ein, die Flüssigkeit wurde gelblich weiss und milchig trüb. Nun wurde unter Rückfluss erhitzt; Schäumen und

¹⁾ loc. cit.

Gasentwicklung nahmen stark zu; nach etwa zweistündigem Kochen war eine Reaction nicht mehr zu bemerken.

Die Flüssigkeit hatte noch das milchige Aussehen, roch stark bittermandelölartig, und setzte beim Stehen grosse Mengen einer basischen Zinnverbindung ab. Beim Behandeln mit Wasserdampf ging ein farbloses Oel über. Dasselbe war stickstofffrei und zweifellos das gewünschte Acetophenon, jedoch konnte wegen der nur sehr geringen Ausbeute nicht an eine einlässliche Untersuchung gedacht werden.

Einen gleichfalls negativen Erfolg hatte der Versuch, nach dem Verfahren von V. Meyer¹⁾, die Hydrazinverbindung darzustellen.

Setzt man zu der Lösung des Diazochlorids in concentrirter Salzsäure eine salzsaure Lösung von überschüssigem Zinnsalz, so scheidet sich fast augenblicklich ein breiiger, krystallinischer, zinnhaltiger Niederschlag von gelblicher Farbe ab. Ich habe denselben abfiltrirt und mit Wasser auszuwaschen versucht. Die Substanz nahm sofort rothe Farbe an, doch ging nur Zinnsalz in Lösung. Der getrocknete rothe zinnfreie Rückstand war amorph, und in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich.

Es scheint daher, dass bei obiger Reaction der Sauerstoff der Acetylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, wie dies E. Fischer²⁾ und Reissenegger³⁾ für die Einwirkung von Aldehyden bezw. Ketonen auf Hydrazine gezeigt haben, und wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung des betreffenden Körpers abgesehen.



In gleichem Sinne wie auf Anilin-Chlorzink reagirt Essigsäureanhydrid auch auf Orthotoluidin-Chlorzink. Die Ausbeute an Amidoacetyltoluol ist aber nicht gross, indem die Hauptmenge des Toluidins bloß in Acettoluid übergeführt wird; sie beträgt etwa 10—20 Procent vom Gewichte des angewandten Toluidins. Einen Ueberschuss von Anhydrid anzuwenden, ist auch hier rätlich; dadurch wird zwar die Ausbeute nicht vermehrt, aber er trägt zu geringerer Harzbildung bei.

Dem entsprechend erhitzte ich 1 Theil *o*-Toluidin, 2 Theile Chlorzink und 3—4 Theile Anhydrid 8—9 Stunden unter Rückfluss. Beim Erwärmen tritt alsbald Dunkelfärbung ein und das Chlorzink geht in Lösung. Das zähflüssige braune Reactionsproduct lässt sich durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure leicht zersetzen. Hier-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2976.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 134.

³⁾ Diese Berichte XVI, 661.

bei wird eine rothbraune Lösung erhalten, welche beim Vermischen mit Wasser rothbraune, harzartig aussehende Flocken absetzt.

Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge zum Filtrat scheidet sich ein rothbraunes Oel aufschwimmend ab, welches man von der alkalischen Zinklösung im Scheidetrichter trennt. Dieses Oel, eine Mischung der neuen Base mit regenerirtem Toluidin und harzartigen Substanzen, wird von dem Toluidin durch Behandeln mit Wasserdampf befreit. Im Destillationskolben hinterbleibt eine gelbe, wässrige Lösung der Base, sowie eine Schicht halbfester, brauner Substanzen. Durch Filtriren werden beide von einander getrennt, dann die harzigen Rückstände mit kochendem Wasser ausgezogen. Aus diesen wässrigen Lösungen krystallisirt das Amidoacetyltoluol nur theilweise aus; daher werden die Filtrate, entweder unter Zusatz von Lauge, welche die Löslichkeit vermindert, durch Eindampfen concentrirt, oder man schüttelt sie mit Aether aus, sondert diesen, destillirt ihn ab und löst den gelbbraunen Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser.

Das Amidoacetyltoluol ist in Wasser zwar nicht löslicher als das Amidoacetophenon, aber es scheidet sich nur bei einigermaassen reinen Lösungen in Krystallen ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wurden diese rein weiss erhalten, und lieferte ihre Verbrennung die erwarteten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.48	72.30 pCt.
Wasserstoff	7.38	7.86 »

Das Amidoacetyltoluol krystallisirt aus Wasser in verflachten weissen Nadeln, welche mit denen des Amidoacetophenons grosse Aehnlichkeit haben. Aus Aether erhält man es bei rascher Verdunstung ebenfalls in Nadeln, bei langsamer dagegen in Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 102° , der Siedepunkt bei $280-284^{\circ}$, während das isomere *o*-Acetoluid unter gleichen Umständen bei 296° destillirte. In heissem Wasser, in Weingeist, Aether, selbst in verdünnter heisser Lauge ist das Amidoacetyltoluol leicht löslich, aber so gut wie nicht löslich in Petroläther oder Benzol.

Salze des Amidoacetyltoluols.

Die Salze des Amidoacetyltoluols unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von denen des Amidoacetophenons. Ihre Löslichkeit in Wasser und Weingeist ist eine ähnliche; ebenso wie diese zersetzen sie sich theilweise bei 100° .

Hydrochlorat, $C_2H_5O \cdot C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Trockenes Salzsäuregas fällt aus der ätherischen Lösung der Base weisses, krystallinisches Hydrochlorat. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man es in weissen, flachen Prismen.

Chlorbestimmung.

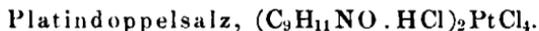
	Berechnet	Gefunden
Chlor	19.13	19.03 pCt.



Diese Verbindung wurde, wie das Sulfat des Amidoacetophenons, durch tropfenweise Zugabe der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure zur ätherischen Lösung der Base dargestellt und in Gestalt weisser, kleiner Nadeln erhalten. Aus warmem Wasser umkrystallisirt, nahmen die Nadeln an Länge zu.

Schwefelsäurebestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	24.74	24.69 pCt.



Versetzt man die concentrirte salzsaure Lösung des Amidoacetyl-
toluols mit Platinchlorid, so treten alsbald feine, gelbe Nadeln auf. In verdünnten Lösungen entsteht eine Ausscheidung erst nach einiger Zeit, und werden dann compactere, braune, centralgruppirte Nadeln erhalten. Bei 100° getrocknet, nimmt das Platindoppelsalz eine grau-braune Farbe an.

Platinbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Platin	27.90	27.45 pCt.

Das Platindoppelsalz ist auch in kaltem Weingeist reichlich löslich, nur wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether.



Amidoacetyltoluol löst sich in Essigsäureanhydrid unter Erwärmung auf. Die Lösung wurde, behufs Durchführung der Reaction, eine Zeit lang erwärmt; sie erstarrte beim Erkalten zu einer halb-festen Masse. Ich habe diese in heissem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Soda neutralisirt und bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Acetylverbindung schied sich dann als eine weisse krystallinische Masse aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem warmem Weingeist rein erhalten wurde.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69.11	69.48 pCt.
Wasserstoff	6.80	6.86 >

Das acetylrte Amidoacetyloluol bildet weisse, oft zu Büscheln gruppirte Stengelchen, die bei 143—144° schmelzen. In warmem Wasser und in Weingeist ist es reichlich löslich, schwerer in Aether.

Acetylkresol, $C_2H_3O \cdot C_7H_6 \cdot OH$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich genau in der beim Oxyacetophenon angegebenen Weise.

Die schwach gelb gefärbte Diazochloridlösung wird so lange erhitzt, als eine Gasentwicklung stattfindet, worauf man die rothbraun gewordene Flüssigkeit erkalten lässt und mit Aether extrahirt. Aus der mit niedrig siedendem Petroleum bis zur bleibenden Trübung versetzten, hierauf filtrirten ätherischen Lösung krystallisirt das Kresol in röthlichen Prismen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein weiss sind und constant bei 104° schmelzen.

Ihre Elementaranalyse bestätigte, dass ein Acetylkresol vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.00	71.65 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.77 »

Das Acetylkresol löst sich leicht in Weingeist, Aether, sowie in heissem Wasser, und krystallisirt daraus in strahlig angeordneten flachen Prismen.

Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt.

Dimethylamidoacetyloluol, $C_2H_3O : C_7H_6 \cdot N(CH_3)_2$.

Die Methylierung des Amidoacetyloluols gelingt ebenso leicht, wie diejenige des Amidoacetophenons.

Das durch zweistündiges Erwärmen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° erhaltene gelbbraune, krystallinische Ammoniumjodid wurde durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd entjodet, die dabei entstandene Ammoniumbase gesondert, dann destillirt.

Das hellgelbe ölige Destillat erstarrt alsbald zu einer farrenkrautähnlichen Krystallmasse. Beim Umkrystallisiren dieser aus einer Mischung von Aether und Petroläther erhält man schwachgelbe, central gruppirte, flache Prismen. Schmelzpunkt constant 95°.

Analysenergebniss entsprechend der Formel $C_{11}H_{15}NO$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.57	74.29 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.16 »

Das Dimethylamidoacetyloluol krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen. In Weingeist, Aether, sowie in heissem Wasser, ist es leicht, dagegen in Petroläther so gut wie nicht löslich.

Mit Benzotrichlorid und Chlorzink erwärmt, liefert die dimethylirte Verbindung eine schwarzbraune Schmelze, welche sich in Weingeist mit blaugrüner Farbe löst; die wässrige Lösung ist mehr blauroth.

Eine wirkliche Farbstoffbildung hatte jedoch nicht stattgefunden, und es könnte daher auch kein Rückschluss auf die Stellung der Acetylgruppe zum Amid gemacht werden.

Nach Analogien kam voraussichtlich nur die Ortho- oder Parastellung in Betracht.

Um diestellungsfrage zu lösen, habe ich das Amidoacetyltoluol (ebenso wie das Amidoacetophenon) zuerst in das ihm entsprechende gejedote Keton übergeführt; dieses musste bei passender Oxydation eine gejedote Phtalsäure liefern, und aus letzterer hoffte ich durch Behandeln mit Aetzalkalien eine der bekannten Oxyphthalsäuren zu erhalten.

Acetyljodtoluol, $C_2H_3O \cdot C_7H_6J$

wurde wie üblich aus dem correspondirenden Diazochlorid mittelst Jodwasserstoffsäure dargestellt.

Diese Säure erzeugt in der wässrigen Diazochloridlösung alsbald eine rothbraune Färbung und wolkige Trübung. Stickstoffentwicklung und Oelausscheidung beginnen schon bei gewöhnlicher Temperatur und werden durch Erhitzen bis zum Sieden beschleunigt.

Die so erhaltene dunkelbraune, ölige Jodverbindung ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird daher mit Aether ausgeschüttelt. Ihre Reinigung von freiem Jod und mitentstandenen Phenol geschieht in der beim Jodacetophenon angegebenen Weise durch Schütteln des ätherischen Auszugs mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und mit Natronlauge. Der abgehobene Aether hinterlässt ein rothbraunes öliges Liquidum, das in einer Kältemischung erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Da Versuche, diesen Körper aus verschiedenen Lösungsmitteln in fester krystallinischer Form zu erhalten und ihn so zu reinigen, nicht zum Ziel führten, sondern er sich dabei immer als Oel abschied, so wird er von den ihm noch anhaftenden öligen Bestandtheilen am besten durch Abwaschen mit etwas Weingeist oder Aether befreit.

Ich erhielt derart das Acetyljodtoluol als eine schwach gelbgefärbte, prismatisch-krystallinische Masse vom Schmp. 39° .

Ihr Jodgehalt wurde nach Voraussetzung befunden.

	Berechnet	Gefunden
Jod	48.84	48.94 pCt.

Das Acetyljodtoluol ist auch in kaltem Weingeist und Aether sehr leicht löslich, spärlich löslich in Ligroin, Benzol und selbst in

heissem Wasser nicht löslich. Aus den verschiedenen Lösungen schied es sich beim Verdunsten stets nur als Oel ab.

Wie erwartet, gelingt die Ueberführung des Acetyljodtoluols in eine Monojodphtalsäure leicht. Als Oxydationsmittel diente Chromsäure.

Die Jodverbindung wurde mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung unter Rückfluss erhitzt, bis diese eine grüne Farbe zeigte, was nach ungefähr $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen der Fall war. Hierauf habe ich die saure Lösung mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt. Es schied sich sofort ein weisser, flockiger, voluminöser Niederschlag ab.

Die Reinigung desselben gelangt am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, und zwar so, dass man zur heissen Eisessiglösung heisses Wasser setzt, bis bleibende Trübung erfolgt, sodann diese durch einige Tropfen Eisessig wieder klärt. Beim Erkalten krystallisirt eine Jodphtalsäure in feinen, weissen Nadelchen aus.

Jodgehalt der Formel $C_6H_3J(COOH)_2$ entsprechend.

	Berechnet	Gefunden
Jod	43.49	43.78 pCt.

Die obige Jodverbindung ist in kaltem Wasser so gut wie nicht, in kochendem nur sehr schwer löslich, wird dagegen von Eisessig, Weingeist, Aether und von warmem Chloroform leicht aufgenommen.

Vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimirt die Jodphtalsäure, wenn auch schwierig, und ohne vorher zu schmelzen (anfangs wie bei der *p*-Jodbenzoesäure geringe Jodabscheidung) zu weissen glänzenden Flocken, welche unter dem Mikroskop als ineinander gewobene Stengelchen erscheinen. Schmelzpunkt constant 203° bis 204° .

Die Alkalimetallsalze meiner Monojodphtalsäure sind in Wasser leicht, ihre meisten anderen Metallsalze nur wenig lösliche Verbindungen.

Näher untersucht wurde nur das Baryumsalz.

Jodphtalsaures Baryum, $C_6H_3J \left\langle \begin{array}{l} CO_2 \\ CO_2 \end{array} \right\rangle Ba$.

Chlorbaryum erzeugt in der Lösung des Ammoniumsalzes der Jodphtalsäure einen weissen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser nur sehr schwer löst und kein Krystallwasser enthält.

Baryumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	32.08	31.90 pCt.

Auf gleiche Weise wie die Baryumverbindung der Jodphtalsäure wurde unter Anwendung von Chlorcalcium ihr Calciumsalz dargestellt. Dasselbe scheidet sich in mikroskopischen Nadeln aus.

Das Kupfer- und Silbersalz erhielt ich als krystallinische Niederschläge; ersteres ist von blassgrüner Farbe, letzteres weiss und färbt sich am Lichte dunkel.

Wie schon früher angedeutet, war es meine Absicht, um über die Stellung der Acetylgruppe zum Amid im Molekül des Amidoacetyl-toluols Aufschluss zu erhalten, die Monojodphtalsäure durch Behandeln mit Aetzalkalien in eine Oxyptalsäure überzuführen. Die Versuche, welche ich in dieser Richtung ausführte, hatten zwar nicht den erwarteten Erfolg, doch gaben sie in anderer Weise die gewünschte Auskunft.

2 g Jodphtalsäure wurden mit 5 ccm heiss gesättigter Kalilauge 4—5 Stunden auf 180—200° erhitzt; der Röhreninhalt, welcher in seinem unteren Theil aus brauner, zusammengeballter Masse, im oberen aus überschüssiger Kalilauge bestand, wurde in Wasser gelöst und angesäuert, worauf eine amorphe, gelbbraune Ausscheidung erfolgte. Ich habe dieselbe abfiltrirt und das Filtrat in üblicher Weise auf Jod geprüft. Die intensiv eingetretene Amylumbreaaction bewies, dass eine Jodabsplaltung stattgefunden hat.

Nunmehr wurde der abfiltrirte gelbbraune Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Der grösste Theil (intacte Jodphtalsäure) blieb hierbei ungelöst; aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten in geringer Menge kleine Prismen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren dieser Krystalle ergab die nähere Untersuchung, dass sie frei von Jod waren, und dass ihre Eigenschaften vollständig mit denen der Paraoxybenzoesäure übereinstimmten.

Der Schmelzpunkt wurde constant bei 210° gefunden; die Substanz löste sich leicht in Weingeist, Aether, sowie heissem Wasser, schwer löslich war sie in Chloroform. Ihre wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid den für die Paraoxybenzoesäure charakteristischen flockigen, gelben Niederschlag.

Oxyisoptalsäure war demnach nicht entstanden, denn die in diesem unseren Falle allein mögliche Säure ($\text{COOH}:\text{COOH}:\text{OH} = 1:5:2$) schmilzt erst bei 300° und giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung.

Von der ursprünglichen Jodphtalsäure aber unterschied sich die neue Säure (der Säurecharakter wurde durch das in kleinen Nadeln krystallisirende, in heissem Wasser leicht lösliche Baryumsalz erkannt): erstens durch die Abwesenheit von Jod, zweitens durch die leichte Löslichkeit in heissem Wasser, sowie durch den gesammten Habitus.

Die Ueberführung der Monojodphtalsäure in Paraoxybenzoëssäure ist, wie aus dem Gesagten ersichtlich, keine glatte, denn nur ein geringer Theil derselben erfährt eine Veränderung. Mehrfach abgeänderte Versuche, um obige Reaction zu vervollständigen, führten nicht zum Ziel, weil schon 1—2stündiges Erhitzen auf 220° ausreichend war, die Jodphtalsäure vollständig zu zerstören, und noch weit schneller geschah dies beim Schmelzen mit Aetzkali.

Ich benutzte deshalb den mir gebliebenen kleinen Rest von Paraoxybenzoëssäure zur Darstellung ihres Silbersalzes.

Die Säure wurde in wenig verdünntem Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt. Aus der erkalteten Lösung fällte Silbersolution einen weissen, krystallinischen Körper, welcher unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erkannt wurde. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie reichlich löslich waren, wurden dieselben besser ausgebildet erhalten.

Bei 100° getrocknet, färbte sich das Silbersalz etwas bräunlich, und mag dies, sowie die geringe mir zur Verfügung stehende Quantität Ursache des nur annähernd stimmenden Metallbefundes sein.

	Berechnet	Gefunden
Silber	44.08	44.93 pCt.

Es hatte Interesse, meine Jodphtalsäure durch nascirenden Wasserstoff in die Isophtalsäure überzuführen, um so einen weiteren Beweis für ihre Constitution zu bekommen. Aber bemerkenswerther Weise fand auch hierbei eine Kohlendioxydabspaltung statt, denn ich erhielt nicht Isophtalsäure, sondern glatt Benzoëssäure.

2 g Jodphtalsäure wurden in verdünntem Weingeist gelöst und nach und nach bei gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Ueberschuss mit Natriumamalgam versetzt. Die Lösung trübte sich dabei gelbgrau; sie wurde schliesslich filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Der abgehobene Aether hinterliess beim Abdunsten geringe Mengen eines krystallinischen Körpers. Derselbe war jodfrei, in kaltem Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in kochendem. Aus letzterem krystallisirte er in glänzenden, verflachten Nadeln. Mit Wasserdämpfen ging diese Substanz leicht über, und wurden nach üblichem Verfahren schliesslich Blättchen erhalten, welche den constanten Schmelzpunkt $120—121^{\circ}$ zeigten. Benzoëssäure schmilzt bei 120.5° .

Ein weiterer Beweis dafür, dass der vorliegende Körper diese Säure war, lieferte sein leichtes Sublimiren, der dabei auftretende, Husten erregende Dampf, sowie die charakteristische, fleischfarbene

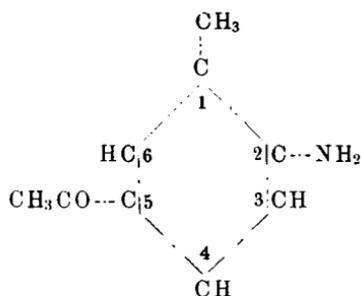
Fällung der wässrigen Lösung mit Eisenchlorid, so dass ich also zuverlässig Benzoësäure erhalten habe.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

In der aus Acetyljodtoluol (Muttersubstanz: *o*-Toluidin) dargestellten Jodphtalsäure wird durch Aetzkali das dem Jodatombenachbarte Carboxyl im Tausch gegen Wasserstoff abgespalten, für das Jod selbst tritt Hydroxyl ein und so entsteht Paraoxybenzoësäure.

Hiernach kann meine Jodphtalsäure nur ein Abkömmling der *m*-Benzoldicarbonsäure sein und zwar muss das Jodatombenachbarte Carboxyl die Ortho-, zur anderen die Parastellung einnehmen.

Daraus ist nun ersichtlich, dass bei der Wechselwirkung von Essigsäureanhydrid mit *o*-Toluidin-Chlorzink das Acetyl zum Amid in die Parastellung tritt und also dem Amidoacetyltoluol die nachstehende Strukturformel zukommt:



Zusammenfassung.

Werden Essigsäureanhydrid und Anilin-Chlorzink anhaltend unter Rückfluss erhitzt, so entsteht, neben Acetanilid, ein acetyliertes Amidoacetylbenzol:



Das aus dieser Acetylverbindung, welche in weissen, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 166—167° krystallisirt, durch Verseifung gewonnene primäre Amin ist identisch mit Drewsen's Paraamidoacetophenon. Es krystallisirt gleichfalls in fächerförmig gruppirten, verflachten weissen Nadeln, schmilzt bei 105—106° und siedet bei 293—295°. Mit Säuren liefert es gut krystallisirende Salze.

Durch Zersetzung des Diazochlorids vom Paraamidoacetophenon mit Wasser wurde das *p*-Oxyacetophenon $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ erhalten. Radial gruppirte, weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 107°.

Anderseits entstand durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Diazochlorid des Amidoketons *p*-Jodacetophenon $C_2H_3O \cdot C_6H_4J$, welches in sechsseitigen Tafeln krystallisirt und bei 79° schmilzt. Durch Chromsäure wurde das Jodacetophenon glatt zu Parajodbenzoësäure oxydirt. Schmelzpunkt $265-266^{\circ}$.

Das Dimethylamidoacetophenon



wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Amidobase dargestellt; aus Aether erhält man es in nierenförmigen, gelblichen Gestalten von strahliger Structur, aus Wasser krystallisirt es in Blättchen.

Amidoacetophenon liefert bei Ueberführung in seine Diazoverbindung und Einwirkung derselben auf Phenole rothe Farbstoffe.

Nicht anders als mit dem Anilin-Chlorzink reagirt Essigsäureanhydrid auch mit dem *o*-Toluidin-Chlorzink.

Das Amidoacetyltoluol, $C_2H_3O \cdot C_7H_6 \cdot NH_2$, krystallisirt in weissen Nadeln oder Prismen; es schmilzt bei 102° und siedet unzer setzt bei $280-284^{\circ}$. In heissem Wasser, in Weingeist und Aether löst es sich leicht, aber nur wenig in Petroläther oder Benzol. Dasselbe besitzt schwach basische Eigenschaften; seine Salze krystallisiren jedoch gut.

Das Acetylderivat des Amidoacetyltoluols wurde in weissen, stengligen Krystallen vom Schmelzpunkt $143-144^{\circ}$ erhalten.

Acetylkresol, $C_2H_3O \cdot C_7H_6 \cdot OH$, auf dieselbe Weise dargestellt, wie das entsprechende Acetylphenol, bildet weisse Prismen und schmilzt bei 104° .

Das Dimethylderivat des Amidoacetyltoluols



krystallisirt in schwach gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 95° . Mit Benzotrichlorid und Chlorzink geschmolzen, liefert es eine dunkle Masse, die sich in Weingeist mit blaugrüner Farbe löst; eigentliche Farbstoffbildung (Malachitgrünreaction) findet jedoch nicht statt.

Das dem Amidoacetyltoluol correspondirende Acetyljodtoluol, $C_2H_3O \cdot C_7H_6J$, bildet schwach gelbe Prismen, schmilzt bei 39° ; mit Chromsäure oxydirt, geht es in eine Monojodphtalsäure, $C_6H_3J(COOH)_2$, über. Dieselbe ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, aber leicht löslich in Weingeist, Aether, Eisessig, und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Schmelzpunkt $203-204^{\circ}$.

Die Ueberführung der Jodphtalsäure in eine Oxyphtalsäure durch Erhitzen mit Kalilauge gelang nicht, sondern es entstand Paraoxybenzoësäure, woraus übrigens erhellt, dass auch im Amidoacetyltoluol die Parastellung zum Amid durch die Acetylgruppe besetzt sein muss.

Aehnlich wie gegen Kalilauge verhält sich die Jodphtalsäure zu nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam und verdünnter Weingeist), denn auch so findet Kohlendioxydabspaltung statt, und man erhält nicht Isophtalsäure, sondern Benzoësäure.

Universität Zürich. Laboratorium des Herrn Prof. V. Merz.

532. Ad. Claus und C. Nicolaysen: Zur Kenntniss des Phenylacridins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. October.)

Wie schon von Bernthsen¹⁾ angegeben, widersteht das Phenylacridin der oxydirenden Wirkung der Uebermangansäure in wässriger oder alkalischer Lösung ungemein energisch. Verhältnissmässig leicht dagegen geht die Oxydation vor sich, wenn man in ganz schwach saurer Lösung das genannte Oxydationsmittel zur Einwirkung bringt. — In unseren ersten, nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuchen haben wir das Phenylacridin, in einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure gelöst, der Oxydation unterworfen und nach jedesmaligen Zusatz von übermangansaurem Kali wieder eine entsprechende Menge von Salzsäure zugesetzt, um eine schwach saure Reaction zu erhalten. Unter diesen Umständen erfolgt die Entfärbung des Permanganats schon in der Kälte ziemlich rasch, und wenn man die Reaction unter schneller Zugabe des Oxydationsmittels in der Wärme verlaufen lässt, so tritt sogar wahrnehmbare Chlorentwicklung ein. Das Ende der Einwirkung ist daran zu erkennen, dass die intensiv gelbe Färbung des Phenylacridinsalzes verschwunden ist und einer schwach röthlichen Färbung von unverändertem Permanganat Platz gemacht hat. — Wie schon nach der unter Umständen auftretenden Chlorentwicklung zu schliessen war, zeigte sich das bei diesen Versuchen erhaltene Product chlorhaltig, und es wurden nun die Versuchsbedingungen in der Weise abgeändert, dass statt der Salzsäure Schwefelsäure zur Neutralisation resp. zum Ansäuern Verwendung fand. — Auch in diesem Fall verläuft die Reaction, wie oben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 224, 16.