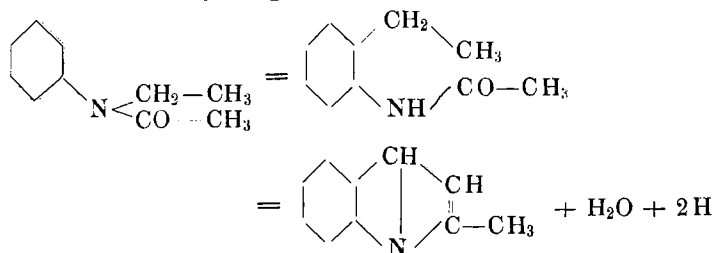


295. Amé Pictet und J. Fert: Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Methylacetanilid.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Unlängst hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit R. Bunzl<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass Aethylacetanilid durch Schmelzen mit Chlorzink zum grössten Theil in Chinaldin übergeführt wird; neben dieser Base wurde in kleiner Menge *p*-Amidoäthylbenzol isolirt. Der Verlauf der Reaction wurde in der Weise zu erklären versucht, dass zuerst eine Wanderung der Aethylgruppe in das Benzol stattfindet, wobei Ortho- und Paraacetamidoäthylbenzol entstehen; ersteres condensirt sich sofort unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zu Chinaldin



während die Paraverbindung durch das gebildete Wasser verseift wird.

Im Anschluss an obige Mittheilung wollen wir jetzt kurz anführen, dass wir das Methylacetanilid derselben Reaction unterworfen haben. Sollte die Condensation in derselben Weise geschehen, so hatte man wohl die Entstehung von Methylketol zu erwarten.

Das Methylacetanilid wurde genau wie die Aethylverbindung behandelt, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Temperatur des Luftbades etwas höher gehalten wurde, da die Reaction erst bei 290° (anstatt 220°) eintrat. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die hellgelbe Schmelze in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei vollständige Lösung erfolgte. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Derselbe hinterliess beim Abdampfen ein Oel, welches sich durch fractionirte Destillation in drei Hauptfractionen trennen liess: 195—210°, 235—240° und über 350°.

Die letztere Fraction stellte nach dem Erkalten eine gummiartige braungelbe Substanz von schwachen basischen Eigenschaften dar, die aber keine gut krystallisirten und zur Reinigung geeigneten Salze lieferte. Diese Fraction, welche wahrscheinlich ein complicirtes Condensationsproduct enthielt, wurde daher nicht weiter untersucht.

Der bei 235—240° übergehende Theil liess sich schon durch seinen Geruch als Chinolin erkennen; um dasselbe zu reinigen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1847.

haben wir es in das Pikrat verwandelt, dieses Salz bis zu constantem Schmelzpunkt aus Alkohol umkrystallisirt und durch Kali zersetzt. Wir erhielten so ein farbloses, constant bei  $237^{\circ}$  siedendes Oel, welches bei der Analyse folgende, auf die Formel des Chinolins stimmende Zahlen lieferte:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7N$
C	83.65	83.72 pCt.
H	5.66	5.43 »
N	11.19	10.85 »

Zur weiteren Identificirung wurden einige Salze dargestellt und mit den entsprechenden Salzen aus reinem Chinolin verglichen. Es ergab sich vollkommene Uebereinstimmung der Eigenschaften; an demselben Thermometer zusammen erhitzt, zeigten sie in allen Fällen genau denselben Schmelzpunkt (Platinsalz bei  $220^{\circ}$ , Quecksilbersalz bei  $150^{\circ}$ , Bichromat bei  $167^{\circ}$ , Jodmethylat bei  $72-73^{\circ}$ ).

Aus diesen Daten folgt, dass die Einwirkung von Chlorzink auf Methylacetanilid nicht Methylketol, sondern Chinolin liefert. Ist die Entstehung dieser Base auf dieselbe Weise zu erklären wie die Bildung von Chinaldin aus Aethylacetanilid, so musste sich in dem Condensationsproduct auch *p*-Toluidin vorfinden. Dies ist in der That der Fall.

Die bei der fractionirten Destillation der Rohbasen erhaltene, bei  $195-210^{\circ}$  übergehende Fraction wurde einige Stunden mit Eisessig gekocht, die gebildeten Acetylverbindungen von der überschüssigen Säure durch Destillation befreit, und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir bekamen so schöne lange Nadeln, welche sofort den Schmelzpunkt  $147^{\circ}$  des Acet-*p*-toluids zeigten. Durch Verseifung dieses Körpers erhielten wir eine krystallisirte Base, welche sich durch ihren Schmelzpunkt ( $45^{\circ}$ ) und ihre sonstigen Eigenschaften als *p*-Toluidin erwies.

Die Entstehung von *p*-Toluidin zeigt, dass die Reaction zwischen Methylacetanilid und Chlorzink in derselben Weise verläuft wie bei der Aethylverbindung. Bei der hohen Temperatur der Schmelze erfolgt zuerst eine Wanderung der Methylgruppe in das Benzol, wodurch Para- und Ortho-acettoluid gebildet werden. Ersteres wird einfach verseift, während letzteres die Elemente eines Moleküls Wasser und zwei Wasserstoffatome verliert. Als Product dieser inneren Condensation entsteht Chinolin. Ob Methylketol dabei als intermediäres Product anzunehmen ist, konnte leider nicht bewiesen werden, erscheint uns aber wahrscheinlich, da E. Fischer und Steche<sup>1)</sup> beobachtet haben, dass Methylketol durch Chlorzink bei hoher Temperatur in Chinolin verwandelt wird.

Geuf, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 819.