

der Rest  $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{CNS}'$  die Rolle eines einwerthigen Anion zeigte, wo also nur Kalium seinen Platz mit dem Schwermetall vertauschte. Ich versuchte nun durch Einwirkung von Quecksilberrhodanid auf Kaliumcyanidlösung zu Rhodancyanideu eines anderen Typus zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde Quecksilberrhodanid mit wässrigem Cyankalium gekocht, in welchem es sich sehr leicht löste. Die siedend heiss vom überschüssigen Rhodanid abfiltrirte Lösung gab beim Erkalten einen Krystallbrei. Dieser wurde aus warmem Wasser umkristallisiert, wobei das Rhodancyanid in prächtigen, langen, glänzenden Nadeln anschoss. Die Analyse ergab, dass hier das Salz von Boekmann und Cleve vorlag.

$\text{Hg}(\text{CN})_2\text{CNS}$ . Ber. Hg 57.31, K 11.18, S 9.17.

Gef. » 57.18, » 10.99, » 9.41.

Es setzt sich also das Quecksilberrhodanid mit Kaliumcyanid in der Weise um, dass Quecksilbercyanid (1 Mol.) und Kaliumrhodanid (2 Mol.) entstehen. Das Cyanid vereinigt sich aber nur mit 1 Mol. Rhodanid zum complexen Kaliumquecksilberrhodanocyanid, das man besser wie folgt formulirt:  $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{CNS}^+$ . Es gelang auf diesem Wege demnach nur, zu einem Rhodancyanid von bekanntem Typus zu kommen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## 21. Br. Pawlewski: Ueber die Acetylierung aromatischer Amine.

(Eingegangen am 17. December 1901.)

Vor drei Jahren habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, dass die Thioessigsäure die aromatischen Amine und einige Aminoverbindungen leicht acetyliert. Später bemerkte A. Eibner<sup>2)</sup> in zwei Fällen, dass hierbei ausser einer Acetylierung der Aminoverbindung auch eine Addirung der Gruppe SH an der entsprechenden Stelle im Molekül stattfindet. In Folge obiger Thatsache habe ich es für angebracht befunden, meine Untersuchungen über die Acetylierung von Aminoverbindungen mittels Thioessigsäure weiter zu verfolgen.

*Acet-o-toluidid.* Das rohe Orthotoluidin erwärmt sich mit Thioessigsäure von selbst fast bis zum Sieden der Masse. Das Reactionsproduct stellt eine ölige Masse vor, welche aus Alkohol ziemlich schwierig und erst nach einiger Zeit krystallisiert. Der feste Körper wurde noch zwei Mal aus siedendem Wasser umkristallisiert; es

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 661 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 657 [1901].

wurden dünne, weisse, bei 112—115° schmelzende Nadeln erhalten. Nach den Literaturangaben soll Acet-*o*-toluidid bei 110° schmelzen.

$C_9H_{11}ON$ . Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.39.  
Gef. » 72.41, » 7.38, » 9.85.

**Acet-*m*-xylidid.** Rohes Metaxylidin erwärmt sich mit Thioessigsäure sehr stark bis zum Sieden, und die ganze Masse wird plötzlich fest. Die feste Masse wurde hinter einander drei Mal aus schwachem Alkohol krystallisiert, man erhielt jedoch kein vollkommen reines, farbloses Product. Das vierte Mal nach den Angaben von Nöltung und Forel<sup>1)</sup> aus heissem Benzol umkrystallisiert, wurde es in weissen, seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 133—134° erhalten.

$C_{10}H_{13}ON$ . Ber. C 73.62, H 7.97, N 8.58.  
Gef. » 73.42, » 8.02, » 8.67.

Der Schmelzpunkt des erhaltenen Körpers entspricht nach Nöltung und Forel dem Acetorthoxylidid, woraus man schliessen kann, dass man in diesem Falle ein Gemisch von isomeren Acetxylidinen erhält, oder dass das zur Reaction angewandte rohe Metaxylidin vornehmlich aus Orthoxylidin bestand.

**Acet-*p*-anisidid.** Paraanisidin, mit Thioessigsäure übergossen, erwärmt sich, schmilzt, löst sich vollkommen auf, worauf dann auf einmal die ganze Masse erstarrt. Die feste, harte Masse wurde drei Mal aus siedendem Wasser umkrystallisiert; man erhielt grössttentheils rhombische Tafeln, die sowohl nach der ersten, als auch nach der dritten Krystallisation bei 130—132° schmolzen.

$C_9H_{11}O_2N$ . Ber. C 65.39, H 6.66, N 8.48.  
Gef. » 65.32, » 6.81, » 8.83.

Nach Körner und Wender<sup>2)</sup> schmilzt dieser Körper bei 127°.

**Acet-*p*-phenetidid.** Paraphenetidin erwärmt sich mit Thioessigsäure stark bis zum Sieden, worauf alles erstarrt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol wurden lange, flache Prismen und grosse Tafeln erhalten, die bei 137—138° schmolzen.

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. C 67.03, H 7.26, N 7.82.  
Gef. » 66.86, » 7.22, » 7.96.

In der chemischen Literatur wird dieser Körper nicht angeführt. Acet-*α*-Naphtalid wird nach Liebermann<sup>3)</sup> durch Kochen von *α*-Naphtylamin mit Eisessig während 4—5 Tagen erhalten. Die Acetylierung mittels Thioessigsäure geht sehr leicht: *α*-Naphtylamin löst sich sehr leicht in Thioessigsäure auf, wodurch sich die Mischung abkühlt; später beginnt sie sich zu erwärmen, aus der Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2671 [1885].

<sup>2)</sup> Gaz. chim. ital. 17, 493 [1887]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 183, 229.

scheiden sich Krystalle aus und schliesslich erstarrt alles zu einer harten Masse. Diese wurde zwei Mal aus starkem, siedendem Alkohol umkristallisiert. Es wurden aus feinen Nadelchen zusammengesetzte Kugelchen erhalten; dieselben schmolzen bei  $159^{\circ}$ , also übereinstimmend mit den Angaben von Biedermann und Andreoni<sup>3)</sup>.

$C_{12}H_{11}ON$ . Ber. C 77.83, H 5.94, N 7.56.  
Gef. » 77.25, » 5.93, » 7.80.

Acet- $\beta$ -Naphthalid wurde durch Erwärmen von Eisessig mit essigsaurem Ammonium während 8—10 Stunden auf  $270$ — $280^{\circ}$  erhalten. Nach Cosiner schmilzt dieser Körper bei  $132^{\circ}$ . Nach dem Uebergießen von  $\beta$ -Naphthylamin mit Thioessigsäure erwärmt sich die Masse unbedeutend, weshalb sie bis zum Sieden erhitzt wurde; noch flüssig wurde die Masse in kaltes Wasser gegossen. Alles erstarrt zu einer harten, weissen Masse; dieselbe wurde zwei Mal aus starkem Alkohol umkristallisiert. Es wurden perlmutterartig glänzende Schuppen erhalten, die bei  $134$ — $136^{\circ}$  schmolzen.

$C_{12}H_{11}ON$ . Gef. C 77.24, H 5.97, N 7.77.

Diacetdianisidid. Dianisidin wurde in Benzol gelöst, filtrirt, dann wurde die theoretische Menge der Thioessigsäure zugesetzt und hierauf mit aufgesetztem Rückflusskühler auf einem Drahtnetze schwach erwärmt. Die Flüssigkeit hellt sich auf, und aus der noch heißen Flüssigkeit schiessen schon die Krystalle an. Nach dem Abkühlen wurde das Benzol abgedampft und der feste Körper drei Mal aus starkem Alkohol umkristallisiert. Es wurden kleine Blättchen erhalten vom Schmp.  $242$ — $243^{\circ}$ .

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ . Ber. C 65.85, H 6.09, N 8.53.  
Gef. » 65.27, » 6.22, » 9.16.

Es scheint, dass dieser Körper bis jetzt noch nicht dargestellt wurde.

*o*-Acetaminophenol wurde bis jetzt nach zwei Methoden erhalten: 1. Orthoaminophenol, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, giebt Methenylaminophenol, und dieses durch schwache Schwefelsäure zerstetzt, giebt *o*-Acetaminophenol; 2. bei Reduction von Orthonitrophenol mittels Zinn und Eisessig wird Orthoaminophenol erhalten, das, in heißem Essigsäureanhydrid gelöst, in *o*-Acetaminophenol übergeht, das bei  $201^{\circ}$  schmilzt. Mit Thioessigsäure geht die Reaction sehr leicht: Die Mischung beider Körper erwärmt sich. Sie wird mit Benzol übergossen und kurze Zeit bei aufgesetztem Kühler am Drahtnetz erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Benzol abgegossen und das Reactionsproduct dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Der so erhaltene weisse Körper schmilzt bei  $202$ — $203^{\circ}$ .

<sup>3)</sup> Diese Berichte 6, 342 [1873].

$C_8H_9O_2N$ . Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.27.  
Gef. » 63.24, » 5.90, » 9.43.

*m*-Acetamidobenzoësäure wurde bis jetzt entweder durch längeres Erwärmen von Metaamidobenzoësäure mit Eisessig auf 160°, oder durch doppelte Umsetzung des Zinksalzes dieser Säure mit Acetylchlorid bei 100° erhalten. Der Körper stellt weisse, bei 248° unter Zersetzung schmelzende Nadelchen vor. Mit Thioessigsäure reagirt Metaamidobenzoësäure sehr leicht: Die Masse erwärmt sich stark und giebt gleich einen festen, harten Körper. Nach zweimaligem Umkristallisiren aus siedendem Alkohol wurden feine, weisse, flaumartige, bei 248° ohne Zersetzung schmelzende Nadelchen erhalten.

$C_9H_9O_3N$ . Ber. C 60.33, H 5.02.  
Gef. » 59.69, » 5.19.

Ebenso reagirt auch sehr leicht Paraamidobenzoësäure mit Thioessigsäure. Es werden also alle drei Isomere dieser Säure nach dieser Methode gleich leicht acetylirt, während Anthranilsäure mittels Eisessig fast garnicht acetylirt werden kann.

*p*-Acetamido-azobenzol. Nach dem Uebergießen von Paraamidoazobenzol mit Thioessigsäure erwärmt sich die Mischung stark; die anfangs dunkle Flüssigkeit entfärbt sich nach und nach immer mehr und stellt ein Oel dar, das einen festen Körper ausscheidet. Dieser geht, zweimal aus heissem Alkohol umkristallisirt, in goldgelbe, seideglänzende, 2—4 cm lange, mit den Enden in einem Punkt zusammenlaufende Nadelchen über. Dieselben schmelzen bei 144—146° ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

$C_{14}H_{13}ON_3$ . Ber. C 70.29, H 5.43, N 17.57.  
Gef. » 69.94, » 5.72, » 17.60.

In allen angeführten Fällen geht die Acetylirung leicht von Statten und verläuft normal; Ausnahmen wurden nicht angetroffen.

Diese Methode verdient also Beachtung; die Unzuträglichkeiten, welche aus den Operationen mit Thioessigsäure resultiren, werden vollauf belohnt durch die Leichtigkeit, mit der man zum Ziele gelangt.

Lemberg, December 1901.