

Die Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs stehen den gebräuchlichen Methoden in keiner Weise nach. Der Gesamtfehler einer Analyse darf ein halbes Procent nicht übersteigen. Der gestattete Raum erlaubt es hier leider nicht, eine ausführliche Beschreibung der Methode und eine Reihe von Analysen zu geben, durch welche erst ein Urtheil über dieselbe gefällt werden kann. In andern Zeitschriften wird das beschriebene Verfahren mit den ausgeführten Analysen demnächst ausführlich und durch Zeichnungen erläutert veröffentlicht werden.

Münden, Juli 1873.

273. C. Engler: Ueber das Anilido-Acetonitril.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer in den *Annalen der Chemie und Pharmacie* (Bd. CXLIX, S. 296) veröffentlichten Abhandlung über nitrirte und amidirte Nitrile habe ich gelegentlich auch eine kurze Notiz über die Darstellung des einfach gechlorten Acetonitrils gegeben. Die dort über diese Verbindung gemachten Angaben sind allerdings, wie Hr. L. Bisschopinck in seiner Mittheilung über die gechlorten Acetonitrile (diese *Ber.* VI, S. 731) richtig bemerkt, noch sehr unvollständig, machen aber auch keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit. Ich bemerkte damals, dass ich beabsichtigte, mit dem Monochloracetonitril weitere Versuche anzustellen. wurde aber durch andere Arbeiten an Vollendung derselben verhindert, weshalb ich jetzt, da ich in nächster Zeit mich mit diesem Gegenstande nicht befassen kann, diejenigen Resultate veröffentlichte, welche mir jene Versuche ergaben, und die ich auch schon vor längerer Zeit in einer Sitzung der Gesellschaft mündlich mitgetheilt habe.

Das Monochloracetonitril, welches ich zu den folgenden Versuchen verwandte, stellte ich durch Destillation eines Gemisches molekularer Mengen Chloracetamids und wasserfreier Phosphorsäure dar. Da bei der ersten Destillation noch Monochloracetamid mit überdestillirt, muss zur Darstellung des reinen Productes noch zweimal Phosphorsäure destillirt werden. Die von Bisschopinck über die Eigenschaften des Monochloracetonitrils gemachten Angaben stimmen mit den von mir gefundenen ziemlich gut überein; eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, vom spec. Gew. 1.193 bei 20°. Der Siedepunkt liegt nach meinen Beobachtungen bei 126—127°, während Bisschopinck 123—124° angiebt; auch ist die Flüssigkeit, entgegen der Angabe dieses Chemikers, nicht ohne Zersetzung flüchtig; bei jeder Destillation tritt etwas Salzsäure auf.

Anilido-Acetonitril, $\text{N:C.CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{H} \end{array} \right\}$

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Anilin auf Monochloracetonitril. Schon beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten findet unter Erwärmung Einwirkung statt. Die Reaction verläuft jedoch günstiger und vollständiger, wenn man 1 Mol. des gechlorten Acetonitrils mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin in Aether löst und diese ätherische Lösung im zugeschmolzenen Rohr 2 Tage lang auf 80—90° erhitzt. Filtrirt man alsdann von dem ausgeschiedenen salzsauren Anilin ab und verdampft den Aether auf dem Wasserbade, so hinterbleibt das rohe Anilido-Acetonitril als ein Syrup. Um es von noch beigemischem Anilin zu befreien, wird es in ätherischer Lösung mit verdünnter Essigsäure wiederholt durchgeschüttelt, wobei nur das Anilin, nicht aber die neue Base in die essigsäure Flüssigkeit geht. Letztere nimmt dabei zu Anfang eine schöne grüne Färbung an. Die nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Masse wird in starker Salzsäure gelöst und dann partiell mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gefällt. Es fällt zuerst ein braunes Harz, das durch Filtration getrennt wird, und hierauf die Base selbst. Letztere wird wieder mit Aether ausgeschüttelt, noch einmal mit verdünnter Essigsäure behandelt und diese ganze Operation noch einmal wiederholt.

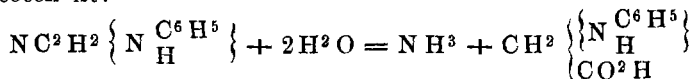
Da die Base beim Destilliren sich theilweise zersetzt, wurde sie zur Analyse nur einige Stunden auf 105° erhitzt. Es wurden gefunden 72.45, 72.50 und 72.61 C und 6.34, 6.33 und 6.45 H, während die Formel 72.72 C und 6.06 H verlangt.

Das Anilidoacetonitril bildet in dem Zustand der Reinheit, in welchem ich es bis jetzt dargestellt habe, ein dickes gelb gefärbtes Oel, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und in concentrirten Säuren löst.

Das salzsaure Salz, welches man durch Vermischen etwa gleicher Volumina der Base und concentrirter Salzsäure nach dem Erkalten direct als eine weisse krystallinische Masse erhält, wird beim Vermischen mit einem Ueberschuss von Wasser unter Abscheidung der freien Base wieder zersetzt.

Die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind nicht krystallisirbar.

Beim Erhitzen der Base mit concentrirter Kalilauge wird sie unter theilweiser Lösung und unter Ammoniakentwicklung zersetzt, und beim Erkalten scheidet sich aus der alkalischen Lauge eine in feinen Nadeln krystallisirende farblose Verbindung aus, die ihren Eigenschaften als auch ihrer Entstehungsweise nach höchst wahrscheinlich Phenylglycocoll ist:



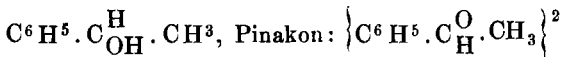
Als Zwischenproduct entsteht ein äusserst penetrant riechender Körper, der nicht isolirt wurde, aber vielleicht Anilidoacetamid ist, welches dann beim weiteren Erhitzen mit Kalilauge das erwähnte Phenylglycocoll bilden kann.

Halle, im Juli 1873.

274. A. Emmerling und C. Engler: Notiz über die Reductionsproducte des Acetophenons mit Natriumamalgam.

(Eingegangen am 22. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Anschluss an die von Hrn. T. D. Barry gemachten Beobachtungen (s. d. folg. Abh.) berichtigen wir eine früher von uns gemachte Angabe (diese Ber. IV, S. 147) dahin, dass der an jener Stelle als secundärer Aethylbenzolalkohol beschriebene Körper nicht dieser Alkohol, sondern das Pinakon des Acetophenons ist. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich (abgesehen von dem doppelt so grossen Molekulargewicht des Pinakons) in ihrer Zusammensetzung nur durch 1 Atom Wasserstoff von einander. Secundärer Aethylbenzolalkohol:



Drei vorläufige Analysen, auf Grund deren wir den Körper für den Alkohol nahmen, ergaben 78.95, 78.88 und 77.81 C, sowie 7.85, 7.83 und 8.50 H. Der Alkohol verlangt 78.7 C und 8.2 H, das Pinakon 79.3 C und 7.4 H. Neuerdings ausgeführte Analysen ergaben 79.02, 79.11 und 78.97 C sowie 7.62, 7.55 und 7.69 H. Die zu den letzten Analysen verwendete Substanz wurde vorher geschmolzen (Schmelzpunkt 120°) und, da die Verbrennung sehr schwer erfolgt, sehr langsam verbrannt. Die dabei erhaltenen Zahlen sowohl, als insbesondere auch die allgemeinen Eigenschaften dieses Körpers sprechen entschieden dafür, dass er das Pinakon ist.

Je nachdem dieses Pinakon des Acetophenons aus verdünntem Weingeist oder aus dem zu gleicher Zeit entstehenden Acetophenon-Alkohol auskrystallisirt, erhält man es entweder in langen, spiessigen Krystallen oder in Form von kurzen Prismen, welche das Aussehen von Würfeln haben, deren Ecken durch Octaederflächen stark abgestumpft sind. Die Messung der Krystalle ergab jedoch eine quadratische Säule mit aufgesetzter Pyramide zweiter Ordnung und stark ausgebildeten Endflächen.

Phosphorpentachlorid wirkt auf das Pinakon ein und bildet ein Chlorid, welches, wenn die Pinakonbindung durch den Sauerstoff stattfindet, höchst wahrscheinlich identisch ist mit dem aus dem Acetophenonalkohol zu erhaltenden Chlorid:

