

Hälfte mit dem Methyl im Benzol in Verbindung tritt. Letztere Ansicht wird durch die Indolbildung aus Methyltoluidin wahrscheinlicher, wir möchten aber noch einiges experimentelle Material sammeln, ehe wir diesen Punkt, sowie den Einfluss, welchen die Anzahl und die Natur der fetten Kohlenwasserstoffgruppen auf den Verlauf des Vorganges ausübt, und endlich die Constitution des Indols einer theoretischen Betrachtung unterworfen.

Hrn. Suida, welcher uns bei der Ausführung dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank und behalten uns die weitere Verfolgung des Gegenstandes vor.

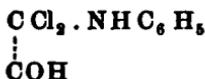
328. C. O. Cech: Ueber das Dichloracetanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIII.)

In einer vor Kurzem veröffentlichten Arbeit¹⁾ erwähnen die HH. Pinner und Fuchs einen bei der Einwirkung von essigsäurem Anilin auf Chloralacetylcyamid erhaltenen Körper



der, wie sie alsbald erkannten, identisch ist mit dem von mir vor einiger Zeit²⁾ durch Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat gewonnenen. Die genannten Chemiker fassten diese Substanz — gerade wie ich selbst dies gethan habe, als ein Anilid des Chlorals



auf; ein eingehenderes Studium der Spaltungsproducte des Chloralacetylcyamids liess sie jedoch in dieser Verbindung das Anilid der Dichloressigsäure



erkennen.

Die Interpretation, welche die HH. Pinner und Fuchs für das von mir entdeckte Anilid gelten lassen, hat, wenn man sich an die von H. Wallach beobachtete interessante Verwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure durch Cyankalium erinnert — vieles für sich, gleichwohl könnte man einwenden, dass die Bildung von Isocyanphenyl beim Kochen der Verbindung mit Alkali, sowie das gleichzeitige Auftreten von Acetanilid neben Isocyanphenyl bei der Destillation mit Kalk, auch aus einem Anilid des Chlorals hergeleitet werden kann.

¹⁾ Diese Berichte X, 1068.

²⁾ Ebendas. IX, 887.

Der einzige Weg, die Frage endgültig zu entscheiden, war die Synthese des Dichloracetanilids nach einer der für die Gewinnung derartiger Verbindungen üblichen Weisen.

Die HH. Pinner und Fuchs haben in der That auch diesen Weg eingeschlagen, allein sie konnten bei der Einwirkung des Anilins auf den Dichloressigsäureäthyläther das Dichloracetanilid nicht gewinnen.

Ich habe mich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und bin so glücklich gewesen, das Dichloracetanilid nach verschiedenen Methoden zu erhalten.

Versetzt man Dichloressigsäure mit Anilin, so erhält man das in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende dichloressigsäure Anilin. Wird nun diese Substanz durch längere Zeit in einem Kölbchen mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, so bräunt sich das Reactionproduct. Beim Auskochen mit Wasser erhält man einen braunen, harzigen, krystallinisch erstarrenden Körper, der in Alkohol und Aether löslich, aus alkoholischen Lösungen mit Wasser in Flocken herausfällt.

Aus siedendem Wasser krystallisirt die Substanz in weissen, atlastglänzenden Krystallschuppen, welche bei 117—118° schmelzen, in Natronlauge löslich sind und mit Salzsäure aus dieser Lösung wieder krystallisirt herausfallen.

Eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften dieser Verbindung mit denen der früher aus dem Chloralcyanidcyanat gewonnenen führt zu der Ueberzeugung, dass beide Substanzen identisch sind, so dass die volle Berechtigung der Pinner-Fuchs'schen Auffassung der aus dem Chloralcyanidcyanat entstehenden Verbindung nicht länger bezweifelt werden kann.

Auch aus dem Dichloressigsäureäthyläther¹⁾ kann man das Anilid allerdings auf einem Umwege erhalten, wenn man den Aether durch Einleiten von trockenem, gasförmigen Ammoniak in das Dichloracetamid verwandelt und diesen constant bei 98° schmelzenden Körper längere Zeit mit Anilin digerirt.

¹⁾ In einer gemeinschaftlich mit H. P. Schwebel gemachten Mittheilung (diese Berichte X, 288) über die Darstellung des Dichloressigsäureäthyläthers haben wir erwähnt, dass die Ausbeute des mit Natronlauge und Silbernitrat gereinigten, und zweimal mit Wasserdämpfen überdestillirten Aethers circa 20 pCt. betrug. Das damals zu unseren Versuchen verwendete Cyankalium war ein rohes, geschmolzenes, in Tafeln vorkommendes Fabrikat, dessen Gehalt an reinem Cyanid wir nicht festgestellt hatten. Unsere Notiz bezog sich demnach nur auf ein solches unreines Fabrikat, dessen Anwendung die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt. Spätere Versuche mit Cyankal. in baec., mit Cyankal. pur. 90 pCt. und mit 100 pCt. Kaliumcyanid erwiesen zur Genüge, dass die Ausbeute des Aethers proportional der Reinheit des Cyankalioms wächst, denn schon bei Anwendung des Cyankal. pur. 90 pCt. steigt die Ausbeute an reinem Aether auf circa 60 pCt., wie auch H. Wallach und neuerdings die HH. Pinner und Fuchs beobachtet haben. Es lohnt sich demnach, zur Darstellung des Aethers stets möglichst reines Cyankalium zu verwenden.

Man erhält eine braune, barzige Masse, welche krystallinisch erstarrt und nach Behandlung mit Salzsäure aus siedendem Wasser auskrystallisirt, weisse atlasglänzende Krystallschuppen liefert, welche reines Dichloracetanilid darstellen ¹⁾.

Das Anilid der Dichloressigsäure lässt sich hieraus nach fünf verschiedenen Reactionen erhalten, nämlich:

- 1) Durch Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidecyanat.
- 2) Direct aus dem Chloral durch Einwirkung von Anilin oder salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Kaliumcyanid.
- 3) Aus Chloralacetylcyanid und essigsauerm Anilin.
- 4) Durch Behandeln des dichloressigsäuren Anilins mit Phosphorsäureanhydrid.
- 5) Durch Einwirkung von Anilin auf Dichloracetamid.

Versuche, vom Chlorid der Dichloressigsäure zu dem Anilid zu gelangen, werden wahrscheinlich zu demselben Resultat führen.

329. Herm. Herzfeld: Ueber Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds.

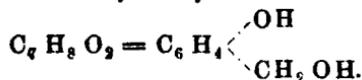
(Fortsetzung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIV.)

(Eingegangen am 29. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Anzahl von Derivaten des Paroxybenzaldehyds in Gemeinschaft mit Hrn. Tiemann ²⁾ beschrieben. Derselbe hat mich veranlasst, diese Untersuchung fortzusetzen, und erlaube ich mir, der Gesellschaft über die dabei erhaltenen Resultate die folgenden Mittheilungen zu machen:

Paroxybenzylalkohol.



Um diese Verbindung zu gewinnen, rührt man 1 Theil Paroxybenzaldehyd mit 10 Theilen Wasser zusammen und setzt nach und nach 40 Theile Natriumamalgam (3 procentig) hinzu. Nach einigen Tagen beginnt eine Ausscheidung von Krystallen. Wenn diese sich nicht mehr vermehrt, giesst man Flüssigkeit und Krystalle von dem Quecksilber ab, trennt die ersteren beiden durch Filtriren von einander, neutralisirt das Filtrat vorsichtig mit stark verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether. Der letztere hinterlässt beim Verdunsten Paroxy-

¹⁾ Diese Substanz erhielt auch vor längerer Zeit H. P. Schwebel im hiesigen Universitätslaboratorium; er hat dieselbe jedoch nicht weiter untersucht.

²⁾ Diese Berichte X, 63.