

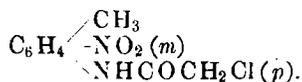
welchem sie beim Erkalten in kurzen Nadeln krystallisirt, löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt flüchtig. Wie die nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab, stellt der Körper die Mononitroverbindung des Chloracettoluids dar.

0.1998 g Substanz gaben 0.1248 g Chlorsilber, entsprechend 0.03086 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9N_2O_3Cl$
Cl	15.44	15.48 pCt.

Um die Stellung der Nitrogruppe festzustellen, versuchten wir, die Chloracetylgruppe abzuspalten; es musste alsdann ein Nitro-*p*-toluidin von bekannter Constitution entstehen. Zu diesem Zwecke lösten wir die Verbindung in Alkohol und fügten zu der siedenden alkoholischen Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Kalilauge hinzu. Sofort trat ein Farbumschlag in Braunroth ein, und aus der Lösung schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein gelbrother Niederschlag aus, welcher aus Alkohol in säulenförmigen bei 114° C. schmelzenden Krystallen sich ausschied. Durch seinen Schmelzpunkt sowie seine sonstigen physikalischen Eigenschaften wurde die Verbindung als *m-p*-Nitrotoluidin erkannt.

Die im Vorigen beschriebene Nitroverbindung des Chloracettoluids ist demnach als *m-p*-Nitrochloracettoluid zu bezeichnen und besitzt die folgende Constitution:



Wir beabsichtigen, noch weitere Versuche über die Einwirkung von Chloressigsäure auf *p*-Toluidin, sowie über Derivate des *p*-Chloracettoluids anzustellen und möchten uns daher dieses Gebiet für einige Zeit vorbehalten.

546. A. Biedermann und R. Lepetit: Ueber die Indigo-synthese aus Anilidoessigsäure.

(Eingegangen am 12. November.)

Ein Artikel von Prof. Dr. Heumann im letzten Heft dieser Zeitschrift über »Neue Synthesen des Indigo und verwandter Farbstoffe«¹⁾ veranlasst uns, eine Mittheilung über einige Versuche zu machen, die wir seit August in derselben Richtung eingeschlagen und die uns ebenfalls zum Ziele geführt hatten.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3043.

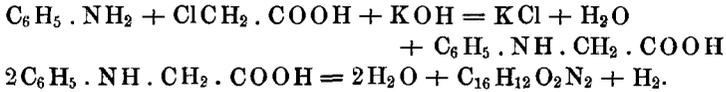
Wir bemühten uns Anfangs Acetanilid und Anilin mit Monochloressigsäure in ätherischer und in Xylol-Lösung bei Gegenwart von Natrium zu combiniren in der Hoffnung, dass eine Ringschliessung in Ortho-Stellung zum Stickstoff eintreten würde. Beispiele dafür, dass eine Condensation in diesem Sinne eintreten könnte, giebt es eine ganze Reihe, und wir brauchen nur an die Bildung von Isatinen und substituirten Isatinen aus primären aromatischen Aminen und Dichloressigsäure nach P. Meyer ¹⁾ zu erinnern, oder an die Bildung von Indigo aus Monobromacetanilid nach Flimm ²⁾. Allein führen die obenerwähnten Bedingungen nicht zum Ziele und wir versuchten daher weiter eine ganze Reihe verschiedener Condensationsmittel. Als wir einmal Monochloressigsäure, Anilin und Chlorzink erhitzen und dann feuchte Aetznatronstücke in die Schmelze brachten, trat ein starker Geruch nach Indigo auf und die Schmelze, in Wasser gelöst, schied ganz geringe Mengen von Indigo aus. Der richtige Weg zur Darstellung war angedeutet und wir konnten durch Schmelzen gleicher Moleküle Anilin und Monochloressigsäure mit der vier- bis fünffachen Menge mit Wasser angerührtem Natron eine reichliche Bildung von Indigblau constatiren. Nach mehreren Versuchen blieben wir bei der folgenden Methode:

Ein Molekül Anilin wird mit 1 Molekül Monochloressigsäure innig zusammengerieben und dem Gemische die 3- bis 4 fache Menge Aetznatron, welches mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, zugegeben. Die Mischung wird nun in einem Kolben ziemlich rasch erhitzt, bis die Masse unter Schmelzen zunächst eine gelbe, dann eine orange-rothe Farbe angenommen hat, was unter heftigem Aufschäumen und gleichzeitigem Entweichen von Wasser- und Anilindämpfen, Kohlensäure und Wasserstoff stattfindet. Bei ungenügender Wassermenge tritt auch der charakteristische Geruch nach Phenylcarbylamin auf. Ist der richtige Punkt getroffen, so entfernt man rasch die Flamme und lässt die Masse erkalten; zu starkes Erhitzen sowie Luftzutritt zerstört den gebildeten Indigo unter Entstehung brauner Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden. An der Luft färbt sich die kalte Schmelze an den Rändern alsbald grün und blau und scheidet nach dem Auflösen und Durchleiten von Luft das Indigblau ab, welches abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. Bis jetzt konnten wir eine Ausbeute von $9\frac{1}{2}$ pCt. nicht überschreiten, glauben aber bestimmt, dass durch passende Aenderung der Bedingungen und durch geeignete Apparate die Reaction glatter verlaufen kann. Drückt man

¹⁾ Diese Berichte XVI, 924, 2261. — D. R.-P. No. 25136 und 27979 vom Jahre 1883.

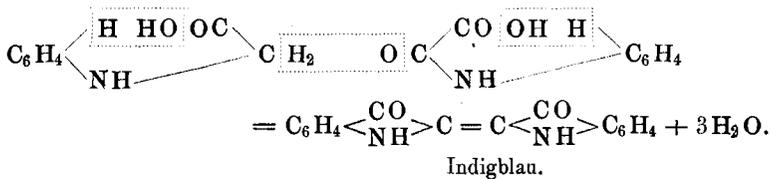
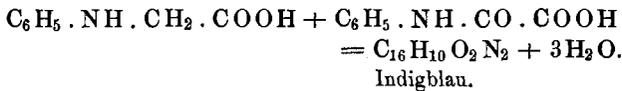
²⁾ Diese Berichte XXIII, Heft 1.

dieselbe durch empirische Formeln aus, so kommt man zu den Gleichungen:



Bei Anwendung von Anilidoessigsäure statt des Indigweiss-Gemisches von Anilin und Chloressigsäure erhielten wir die gleichen Resultate.

Um das Auftreten von freiem Wasserstoff, welcher in der Regel die Ausbeuten verschlechtert, zu verhindern, versuchten wir die Anwendung gleicher Moleküle Oxanilsäure und Anilidoessigsäure, welche dann unter Wasserabspaltung auf einander reagiren könnten, gemäss der Gleichung:



In der That konnte beim Schmelzen anfangs vorübergehend eine grünliche Färbung der Masse bemerkt werden, am Schluss sah dagegen das Reactionsproduct wie gewöhnlich aus. Bekanntlich entsteht eine orangegefärbte Lösung, wenn man Indigo mit concentrirter Natronlauge erhitzt, unter Bildung von Indigweiss und Isatinsäure (?), so dass selbst im Falle, wo Indigblau unter den oben erwähnten Bedingungen entstehen würde, es sofort zunächst in Indigweiss und Zersetzungsproducte umgewandelt worden wäre.

Die Ausbeute war bei Anwendung von Anilidoessigsäure und Oxanilsäure jedoch etwas geringer als mit der entsprechenden Menge Anilidoessigsäure allein. Es ist überhaupt der wunde Punkt dieser Synthesen, dass Indigo unter solchen Bedingungen entsteht, bei welchen er auch selbst wieder in seine Spaltungsproducte übergeht.

Da wir möglicherweise durch kleine Abänderungen in dem Verfahren dasselbe doch praktisch lebensfähig zu machen glaubten, so reichten wir ein diesbezügliches Patentgesuch in verschiedenen Staaten ein, welches wir jetzt nach Einsicht der kürzlich publicirten Heumann'schen Methoden natürlich zurückziehen.

Lodz, im October 1890.