356. C. O. Cech: Zur Charakteristik des Monochloracetanilids.

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

(Eingegangen am 10 Juli.)

D. Tommasi ¹⁾ stellte zuerst das Monochloracetanilid oder Phenylchloracetamid durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf Anilin dar, und constatirte, dass der Schmelzpunkt dieses Körpers bei 97° liege.

Später wiederholte Hr. P. J. Meyer ²⁾ die Darstellung des Monochloracetanilids nach derselben Vorschrift und gewann eine Substanz, deren Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen identisch sind mit denen des Phenylchloracetamids Tommasi's, bis auf den Schmelzpunkt, der nach den Beobachtungen Meyer's bei 134.5° liegt.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über das Chloralecyanid haben neuerdings die HH. A. Pinner und F. Fuchs ³⁾ bei der Behandlung des Chloralacetylcyanids mit essigsauerm Anilin einen Körper erhalten, den sie auf Grundlage der Zusammensetzung, die sie ermittelten und der Eigenschaften, welche sie beobachteten, „vorläufig“ als Monochloracetanilid ansehen, obwohl sie den Schmelzpunkt desselben bei 84° fanden.

Da zwischen zweien der soeben citirten Schmelzpunktbestimmungen eine Differenz von fünfzig Graden vorliegt, D. Tommasi aber unter den Abkömmlingen der Essigsäure wiederholt Körper erhalten haben will, deren Schmelzpunkte ⁴⁾ ähnliche auffallende Unregelmässigkeiten aufweisen, so schien es erwünscht, festzustellen, welcher von den genannten Schmelzpunkten des Monochloracetanilids wirklich diesem Körper angehöre.

Diese Frage musste sich durch die Darstellung des Monochloracetanilids aus der Monochloressigsäure entscheiden lassen. Um den Körper auf dem angedeuteten Wege zu erhalten, ist es nothwendig beim Zusammenbringen der Säure mit Anilin, die Bildung des Phenylglycocolls

zu vermeiden.

¹⁾ Bull. soc. chim. 2, 19. Im Jahresbericht 1873, p. 699 ist Tommasi's Monochloracetanilid, erhalten durch Einwirkung von Chloracetylchlorür auf Anilin,

als Phenylchloracetamin = $\text{N} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ (\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}) \end{cases}$ charakterisirt.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1153.

³⁾ Diese Berichte X, 1058.

⁴⁾ Tommasi's, Oxyacetanilid soll Schmelzpunkte zwischen 65° und 115° haben, während dessen Oxyacetolluidid zwischen 70 und 130° schmilzt. (Jahresbericht 1874, p. 739.)

Bekanntlich erhielten Michaelson und Lippmann¹⁾ das Phenylglycocoll aus Monobromessigsäure und Anilin, Schultzen u. Nencki²⁾, während später P. J. Meyer³⁾, dasselbe durch Einwirkung von 2 Moleculen Anilin auf 1 Molecul Monochloressigsäure darstellt.

Um zu dem monochloressigsäuren Anilin und daraus zu dem Anilid zu gelangen, wendet man gleiche Molecule Anilin und Säure an, welche unter starker Wärmeentwicklung sogleich zu einem gelben Krystallbrei erstarren. Wird dieses Anilinsalz einige Zeit mit Phosphorsäureanhydrid in einem Kölbchen erhitzt, so geht dasselbe durch Wasserverlust alsbald in das Monochloracetanilid über. Wird das Reactionsproduct mit Wasser ausgekocht und mit Thierkohle entfärbt, so scheidet sich aus der wässerigen Lösung beim Erkalten ein in feinen Nadeln oder Flocken krystallisirender Körper ab, der in Aether und Alkohol löslich, aus diesem Lösungsmittel mit Wasser in Flocken herausfällt.

Die chlorhaltige Substanz verbrennt auf dem Platinblech mit eigenthümlich penetrantem die Schleimbäute in höchstem Grade afficirendem Geruch. Mit Alkalien gekocht entwickelt sie Isocyanphenyl; sie sublimirt unzersetzt in langen schönen Nadeln, aus heissen wässerigen Lösungen krystallisirt sie in feinen Nadeln, und mehrmals unkrySTALLISIRT zeigt sie den Schmelzpunkt von 134°.

Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen verursachen ebenso, wie die während des Kochens sich entwickelnden Dämpfe sowohl auf der Schleimhaut als auf der Epidermis nachhaltiges Brennen — ohne jedoch Blasen zu ziehen, Eigenschaften die auch Hr. P. J. Meyer als ein Charakteristikon des Anilids hervorhob.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass es ohne Schwierigkeit gelingt das Monochloracetanilid auch direct aus der Monochloressigsäure darzustellen, und es ergiebt sich aus einer sorgfältigen Vergleichung der Eigenschaften dieses Körpers, mit der aus Monochloracetylchlorid und Anilin gewonnenen Substanz, dass beide Verbindungen identisch sind. Der Schmelzpunkt des Monochloracetanilids liegt demnach bei 134°.

Dieses Resultat stimmt auch sehr gut zu dem von Tommasi⁴⁾ bezüglich des Monochloracetoluidids (Toluychloracetamids) erhaltenen. Den Schmelzpunkt dieser Körper fand Hr. P. J. Meyer bei 161.5°, während ihn Tommasi bei 162° fixirt, ein Ergebniss, welches er-

1) Ann. Chem. Pharm. 139, 235.

2) Diese Berichte II, 570.

3) Diese Berichte VIII, 1153.

4) Diese Berichte VI, 569.

fahrungsgemäss den gewöhnlichen Schmelzpunktsdifferenzen zwischen Aniliden und Toluididen entspricht.

Die Darstellung des Monochloracetanilids aus dem Monochloracetamid dürfte ebenfalls ohne Schwierigkeiten gelingen.

357. A. W. Hofmann: Ueber einen neuen Farbstoff.

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

Gelegentlich einer vor einigen Monaten der Gesellschaft mitgetheilten Notiz über Zusammensetzung und Bildungsweise des Chrysoïdins habe ich bereits darauf hingewiesen, wie gross die Vortheile sind, welche die Farbenindustrie aus den Arbeiten von Griess zu ziehen vermag.

Durch den Nachweis, welchen wir seinen Forschungen verdanken, dass die Diazokörper Amine, Amide und selbst Phenole zu fixiren im Stande sind, ist der Weg zur Erzeugung einer fast endlosen Reihe neuer Körper gegeben, und da sich viele von den auf diese Weise entstehenden Verbindungen als Farbstoffe erweisen, — z. B. das Azodiphenyldiamin (Anilingelb) der HH. Griess und Martius, und das Chrysoïdin der HH. Caro und Witt, — so war in der That der Industrie ein Gebiet erschlossen, dessen Grenzen sich noch nicht übersehen lassen. Dass dieses Gebiet bereits mit Eifer bebaut wird, erhellt aus einigen Versuchen, die ich der Gesellschaft kurz mittheilen will.

Vor einigen Tagen übergab mir Hr. Martius, dessen Freundschaft mich stets *au courant* aller neuen Erscheinungen im Bereiche der tinctorialen Industrien erhält, mehrere noch unerforschte Farbstoffe, welche neuerdings in den Handel gebracht werden.

Einer dieser Körper stellt, wie ich ihn erhielt, ein hellroth gefärbtes, schwach krystallinisches Pulver dar, dessen Tinte an den feurigen Glanz des Jodquecksilbers erinnert; ein anderer, entschieden krystallinischer, besitzt eine glänzend violette Farbe, so dass man ohne nähere Untersuchung hätte glauben können, das pfirsichblüthfarbige Chromchlorid vor sich zu haben.

Die rothe Substanz ist das Natronsalz einer organischen Säure, welchem nicht unerhebliche Mengen von Thonerde beigemischt sind. Sie löst sich ziemlich reichlich in heissem Wasser, weniger leicht in heissem Alkohol mit tief braunrother Farbe; die Lösungen, welche ein schönes ins Rothe spielendes Orange färben, krystallisiren beim Erkalten. In Aether ist das Salz unlöslich. Das Salz verträgt eine ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen. Beim stärkeren Erhitzen bläht es sich gewaltig auf — fast wie die Pharaoschlangen — und hinterlässt schliesslich eine äusserst schwer verbrennliche Kohle.

Um die Säure zu gewinnen, wurde das Handelsproduct in siedendem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure