

konnte. H.'s Untersuchung über Diazoperhaloide, deren Ergebniss mit Sicherheit vorausszusehen war, ist also nur eine Bestätigung der vorher eingeführten Ammoniumtheorie; ein neues Moment bedeutet sie nicht.

Das Gleiche gilt für den von Hantzsch erbrachten Nachweis, dass Diazoniumcarbonat löslich ist.

Schliesslich betont Hantzsch, erst aus seiner Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums ergebe sich, dass in den Lösungen der Diazosalze das wasserfreie Radical ($C_6H_5N:N$) und nicht das hydratische $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot H$ enthalten sei. Das mag wohl sein, allein $HO \cdot N$ auch darin liegt kein neues Moment für die Ammoniumtheorie der Diazosalze. Dieselbe würde ebenso sicher feststehen, auch wenn jene Wanderungsgeschwindigkeit nicht bekannt wäre. H. überschätzt nach meinem Dafürhalten die rein chemische Bedeutung derartiger elektrochemischer Versuche.

Hr. Hantzsch hat — ich wiederhole es — unbestreitbare Verdienste um die Diazochemie; zu diesen rechne ich auch dasjenige, dass er durch eine Reihe bestätigender Specialuntersuchungen die Berechtigung der schon vor seinem Auftreten experimentell und theoretisch begründeten Diazoniumtheorie von Neuem erwiesen und dadurch ihrer schnelleren Einführung beim chemischen Publicum förderlich gewesen ist.

Zürich, December 1899.

539. F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und W. H. Hurtley: Notizen über einige Anilide.

(Eingegangen am 20. December.)

Im Laufe unserer Arbeit über die substituirten Stickstoff-Chloride und -Bromide (s. S. 3573) fanden wir Gelegenheit, eine Anzahl neuer Anilide darzustellen. Die vorliegende Mittheilung bringt die Beschreibung dieser und einiger anderer Anilide, welche bisher nur schwierig erhältlich waren. Wir haben dieselben entweder direct oder indirect durch Umlagerung der isomeren Stickstoff-Chloride und -Bromide dargestellt. Die acetylirten Stickstoff-Chloride und -Bromide sind so leicht zugänglich, dass es in der Regel am bequemsten ist, sie für die Bereitung der Aniline zu verwenden und die letzteren dann in die gewünschten Formyl- und Benzoyl-Derivate überzuführen.

p-Chlorformanilid (Formyl-4-chloranilin),
 $C_6H_4Cl.NH.CHO$,

wird am besten durch Erwärmen von Phenyl-formyl-stickstoffchlorid, $C_6H_5.NCl.CHO$, unter Wasser dargestellt; die Umwandlung tritt dann unverzüglich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein und es hinterbleibt das *p*-Chlorformanilid als etwas bräunliche, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden kann. Die sich aus diesem Solvens abscheidenden, kleinen, weissen Platten schmelzen bei 102° .

0.1976 g Sbst.: 0.1824 g AgCl.

C_7H_6ONCl . Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 22.82.

2.4-Dichlorformanilid, $C_6H_3Cl_2.NH.CHO$,

kann leicht aus *p*-Chlorphenyl-formyl-stickstoffchlorid, $C_6H_4Cl.NCl.CHO$, erhalten werden, doch ist es noch besser, 2 Theile 2.4-Dichloranilin mit 1 Theil 90-procentiger Ameisensäure 1 Stunde auf dem Wasserbade zu erhitzen und das Product aus Alkohol umzu-krystallisiren. Man erhält es so in Gestalt langer, weisser Nadeln vom Schmp. 154° .

0.2036 g Sbst.: 0.3070 g AgCl.

$C_7H_5ONCl_2$. Ber. Cl 37.31. Gef. Cl 37.28.

2.4.6-Trichlorformanilid, $C_6H_2Cl_3.NH.CHO$,

stellt man am besten durch Erhitzen von 2.4.6-Trichloranilin mit überschüssiger, wasserfreier Ameisensäure dar, indem man das Gemisch 60—70 Stunden im gelinden Sieden erhält. Lange, weisse Nadeln aus Alkohol oder Chloroform, welche bei 180° schmelzen.

0.1406 g Sbst.: 0.2701 g AgCl.

$C_7H_4ONCl_3$. Ber. Cl 47.39. Gef. Cl 47.50.

2.4.6-Trichloracetanilid, $C_6H_2Cl_3.NH.CO.CH_3$,

lässt sich nur schwierig durch Acetyliren des 2.4.6-Trichloranilins bereiten und kann durch directe Chlorirung des Acetanilids überhaupt nicht dargestellt werden; es ist dagegen leicht erhältlich durch Behandeln von in heisser Essigsäure gelöstem Acetanilid mit der berechneten Menge Hypochloritlösung bei 60° und 2-stündiges Erhitzen des so gewonnenen 2.4-Dichlorphenyl-acetyl-stickstoffchlorids, $C_6H_3Cl_2.NCl.COCH_3$, mit etwas Eisessig im Rohr auf 130° . Hierbei verflüssigt sich das Stickstoffchlorid und geht in die bei 204° schmelzenden Krystalle des 2.4.6-Trichloracetanilids über.

2.4-Dichlorbenzanilid, $C_6H_3Cl_2.NH.CO.C_6H_5$,

ist aus Benzanilid leicht darstellbar, indem man die berechnete Menge gesättigter Hypochloritlösung zu einer Lösung von Benzanilid in Eisessig fügt und die Temperatur auf 80° erhält; hierbei lagern sich die

beiden intermediär entstehenden Stickstoffchloride in ihre Isomeren um. 2.4-Dichlorbenzanilid krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln und aus Essigsäure in dicken, weissen Prismen vom Schmp. 115° .

0.1240 g Sbst.: 0.1334 g AgCl.

$C_{13}H_9ONCl_2$. Ber. Cl 26.65. Gef. Cl 26.61.

2.4.6-Trichlorbenzanilid, $C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot COC_6H_5$.

Erhitzt man 2.4.6-Trichloranilin mit überschüssigem Benzylchlorid mehrere Stunden in einem offenen Gefäss auf dem Wasserbad, so entweicht der Chlorwasserstoff in dem Maasse, wie er sich bildet, und einer Hydrolyse des Anilids wird vorgebeugt. Das Reactionsproduct wäscht man mit verdünnter Sodalösung und krystallisiert es aus Alkohol um; hierbei scheiden sich glitzernde, weisse Nadeln vom Schmp. 174° ab.

0.2331 g Sbst.: 0.3310 g AgCl.

$C_{13}H_8ONCl_3$. Ber. Cl 35.39. Ber. Cl 35.11.

2.4-Dibromformanilid, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CHO$,

wurde durch 20—30 stündiges Erhitzen von 2.4-Dibromanilin mit überschüssiger 90-procentiger Ameisensäure bis zu gelindem Sieden dargestellt; es krystallisiert aus Alkohol oder Chloroform in laugen, glitzernden, weissen Nadeln vom Schmp. 145° .

0.1723 g Sbst.: 0.2313 g AgBr.

$C_7H_3ONBr_2$. Ber. Br 57.35. Gef. Br 57.12.

2.4.6-Tribromformanilid, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CHO$,

entsteht bei 20—30-stündigem gelindem Kochen von 2.4.6-Tribromanilin mit überschüssiger 90-procentiger Ameisensäure und krystallisiert aus Alkohol in sehr langen, weissen Nadeln vom Schmp. 221.5° .

0.1657 g Sbst.: 0.2601 g AgBr.

$C_7H_4BrONBr_3$. Ber. Br 67.04. Gef. Br 66.80.

2.4-Dibromacetanilid, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot COCH_3$,

bildet sich durch directe Bromirung nur sehr schwierig, und zwar gemischt mit *p*-Bromacetanilid, 2.4.6-Tribromacetanilid und den entsprechenden Anilinen; es ist jedoch leicht darstellbar, wenn man die berechnete Menge in Kaliumbicarbonatlösung aufgenommenen Broms bei gewöhnlicher Temperatur zu in Kaliumbicarbonatlösung suspendirtem Acetanilid fügt und dann das sich hierbei ausscheidende *p*-Bromphenylacetylstickstoffbromid, $C_6H_4Br \cdot NBr \cdot COCH_3$, eine Stunde auf 100° unter einer kleinen Quantität Wasser erhitzt. Unter dem kochenden Wasser schmilzt das Stickstoffbromid zu einem röthlichen Oel, welches langsam erstarrt. Reines Dibromacetanilid scheidet sich aus Alkohol in grossen, weissen Prismen vom Schmp. 146° ab.

2.4.6 - Tribromacetanilid, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot COCH_3$.

Diese Substanz bildet sich in nur geringer Ausbeute und vermischt mit 2.4.6-Tribromanilin, wenn man Acetanilid in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom erhitzt; dagegen entsteht es leicht, wenn man in einer Lösung von Kaliumbicarbonat suspendirtes 2.4-Dibromacetanilid mit der berechneten Menge Brom in Kaliumbicarbonatlösung behandelt und das resultirende 2.4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromid, $C_6H_3Br_2 \cdot NBr \cdot COCH_2$, mehrere Stunden unter Wasser auf 100° erhitzt.

1 - Chlor - 2 - formnaphtalid, $C_{10}H_7Cl \cdot NH \cdot CHO$,

scheidet sich in reinem Zustand als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man die berechnete Menge Hypochlorit zu einer Lösung von Formyl- β -naphtylamin in kalter Ameisensäure oder Essigsäure fügt; es krystallisirt aus Benzol in langen Prismen, welche bei 136° schmelzen.

0.2130 g Sbst.: 0.1478 g AgCl.

$C_{11}H_8ONCl$. Ber. Cl 17.24. Gef. Cl 17.18.

1 - Chlor - 2 - formnaphtalid kann sehr bequem in ähnlicher Weise hergestellt werden.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomew's Hospital und College. London.

540. Emil Fischer: Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-activen Componenten. II.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. December.)

Wie in der ersten Mittheilung¹⁾ schon kurz erwähnt wurde, lässt sich aus dem von Erlenmeyer und Halsey²⁾ synthetisch bereiteten Benzoyltyrosin mit Hülfe des Brucinsalzes eine optisch-active Verbindung gewinnen, welche 30° niedriger schmilzt und in alkalischer Lösung ziemlich stark nach rechts dreht. Die nähere Untersuchung derselben hat ergeben, dass sie das Derivat des natürlichen, aus Casein, Conglutin und anderen Eiweisskörpern entstehenden Tyrosins ist, welches man wegen der Linksdrehung der sauren oder alkalischen Lösung wohl als die *L*-Verbindung bezeichnen darf. Sie wird nämlich durch 10-procentige Salzsäure bei 100° glatt in Benzoesäure und diese Base gespalten. Dementsprechend nenne ich sie Benzoyl-*L*-tyrosin und das inactive synthetische Product, welches wegen des höheren

¹⁾ Diese Berichte 32, 2451.

²⁾ Ann. d. Chem. 307, 138.