

### 320. N. Menschutkin: Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Beendigung der Versuche über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung der Aether, und der Wunsch, die dort gefundenen Regelmässigkeiten womöglich auch auf andere Verbindungen auszudehen, hat die vorliegende Arbeit hervorgerufen. Die Untersuchung der Einwirkung der Essigsäure auf Anilin, die Bildung des Acetanilids, ist durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Diese Reaktion wurde in der nämlichen Weise, wie ich es bei den Aethern gethan habe, studirt. Die Mischungen von Anilin und Essigsäure, zunächst im Verhältniss ihrer Molekulargewichte, wurden in kleine Glasröhren eingeschmolzen und bei constanter Temperatur im Glycerinbade eine genügende Zeit erwärmt. Die quantitative Untersuchung der Produkte der Reaktion geschah in der Weise, dass man vermittelst titrirten Barytwassers bei Gegenwart von Phenolphthalein die Essigsäure (oder was dasselbe ist: gebliebenes essigsäures Anilin) bestimmte, wobei das Eintreten der alkalischen Reaktion den Moment des Endes der Reaktion bekundet. Anilin, wie bekannt, zeigt keine alkalische Reaktion. In der ausführlicheren Abhandlung werde ich die Analysen mittheilen, welche darthun, dass Anilin durch Baryt in äquivalenten Mengen vollständig verdrängt wird.

I. Die Bekanntschaft mit den Ergebnissen der Experimentaluntersuchung werden wir beginnen mit der Besprechung der Geschwindigkeit der Bildung des Acetanilids und dem Einfluss der Temperatur auf dieselbe. Die vollständigste Reihe von Versuchen ist bei 155° ausgeführt. Die Zahlen der folgenden Tabelle stellen Procente des Anilins und der Essigsäure, die in Acetanilid übergeführt sind, vor.

1 Std.	2 Std.	4 Std.	8 Std.	24 Std.	48 Std.	120 Std.
58.28	65.86	73.61	77.30	79.17	79.77	79.68

Die Amidirung<sup>1)</sup> des Anilins und der Essigsäure ist am stärksten in der ersten Stunde, sodann verlangsamt sie sich stark, und nach 24 Stunden hört sie vollständig auf. Bei der graphischen Darstellung dieser Resultate würde man eine Curve bekommen, die vollkommen dieselbe Form hätte, wie die Curve der Bildung der Aether aus den primären Alkoholen und Säuren. Die grosse Anfangsgeschwindigkeit (die Geschwindigkeit zu Ende der ersten Stunde) hat mich bewogen,

<sup>1)</sup> Das Wort Amidirung für die Bildung des Amids gebrauche ich ebenso wie man z. B. Aetherificirung für die Bildung der Aether gebraucht.

die erste Stunde der Reaktion detaillirter zu untersuchen. Es wurden folgende Resultate erzielt:

1 Min.	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.
1.84	4.85	7.77	10.14	12.30	25.36	34.71	47.70	51.76

Die Vertheilung der Geschwindigkeit der Amidirung bleibt die nämliche wie oben: es wird immer in den früheren Zeiteinheiten mehr Anilid gebildet, als in den nachfolgenden. So z. B. ist in der ersten halben Stunde 47.70 pCt. amidirt, in der zweiten nicht mehr als 10.58 pCt., in den ersten 15 Minuten 34.71 pCt., wohingegen in den nächstfolgenden 15 Minuten bloss 13.99 pCt. u. s. w. Man sollte glauben, wenn man solche Vergleiche weiter führen würde, dass in der ersten Minute relativ am meisten Acetanilid gebildet wird. Indessen ist dieses nicht der Fall; das Maximum der Acetanilidbildung fällt in die zweite und dritte Minute. Es tritt hier der nämliche Fall ein, die Acceleration der Amidirung, ähnlich der Acceleration der Aetherificirung, welche Berthelot und Péan de St. Gilles bei einigen Versuchen beobachtet haben, immer zu Anfang der Wechselwirkung (Ann. de chim. et de phys., 3. Série, T. 56, p. 26).

Die angeführten Versuche, bei 155° ausgeführt, können als Vorbild dienen, wie auch bei anderen Temperaturen die Versuche ausgeführt worden sind; von diesen letzteren gebe ich nur die, welche bei 125° gemacht worden sind, und werde der anderen nur zu den Vergleichen mich bedienen. Der Leser wird die hier ausgeschlossenen Versuche in der ausführlicheren Abhandlung vorfinden. Die Amidirung der Essigsäure und des Anilins bei 125° hat folgendes Resultat geliefert:

15 Min.	1 Std.	2 Std.	12 Std.	24 Std.	240 Std.
12.27	33.19	49.89	73.51	79.00	83.13

Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Bildung des Acetanilids wird durch folgende Vergleiche klargestellt. Die Wechselwirkung zwischen Anilin und Essigsäure fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur an: sie schreitet verhältnissmässig ziemlich rasch vor und nach 137 Tagen sind schon 43.77 pCt. der genannten Verbindungen in Acetanilid übergeführt. Folgende Tabelle zeigt, wie viel Zeit man braucht, um bei verschiedenen Temperaturen annähernd gleiche Quantitäten Acetanilid zu bilden:

bei der gewöhnl. Temperatur	werden 12.25 pCt. in 31 Tagen gebildet;
»	100° » » 14.25 » » 1 Stunde »
»	125° » » 12.27 » » 15 Minuten »
»	155° » » 12.30 » » 5 Minuten »

Andererseits, um zu vergleichen, wie viel Acetanilid in einer gewissen

Zeiteinheit gebildet wird, wollen wir die Anfangsgeschwindigkeiten der Amidirung bei verschiedenen Temperaturen vergleichen:

bei 100 <sup>0</sup>	ist die Anfangsgeschwindigkeit	=	14.25 pCt.
» 125 <sup>0</sup>	» » »	=	33.19 »
» 155 <sup>0</sup>	» » »	=	58.28 »

Die Geschwindigkeiten der Amidirung sind weit grösser als die Geschwindigkeiten der Aetherificirung, sogar unter den vortheilhaftesten für die letzteren Bedingungen, z. B. bei den primären Alkoholen und Säuren, die Bedingungen des Versuchs gleichgestellt.

II. Die Bildung des Acetanilids aus Anilin und Essigsäure wird durch dessen Zersetzung durch das entstehende Wasser begrenzt. Eine solche Grenze weisen auch alle Versuche auf; sie zeigt sich z. B. recht klar in den erstangeführten Versuchen, die bei 155<sup>0</sup> gemacht worden sind. Die Grenze erwies sich mit der Temperatur veränderlich, wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher die mittleren Grenzen aus mehreren gutstimmenden Versuchen gegeben sind;

bei 100 <sup>0</sup>	ist die Grenze	bei 85.05 pCt.,
» 125 <sup>0</sup>	» » »	» 83.11 »
» 135 <sup>0</sup>	» » »	» 82.39 »
» 145 <sup>0</sup>	» » »	» 81.22 »
» 155 <sup>0</sup>	» » »	» 79.68 »

Es ist somit die Grenze mit der Temperatur veränderlich und fällt, wenn die letztere liegt. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Amidirung der Essigsäure von deren Aetherificirung, da nach den Versuchen von HH. Berthelot und Péan de St. Gilles bei der letzteren die Grenze bei verschiedenen untersuchten Temperaturen dieselbe ist. Die Constanz der Aetherificirungsgrenze bei verschiedenen Temperaturen zeigt, dass die beiden entgegengesetzten Reaktionen — Aetherbildung und Aetherzersetzung — von der Temperatur gleich beeinflusst werden. Bei der Acetanilidbildung ist dieses nicht der Fall: bei steigender Temperatur wird die Zersetzung des Acetanilids mehr als dessen Bildung befördert und die Grenze fällt.

III. Die Reaktion der Zersetzung des Acetanilids durch Wasser:



konnte nicht studirt werden wegen der Einwirkung von Wasser auf Glas bei der Versuchstemperatur. Sogar als dem Wasser  $\frac{1}{1000}$  Essigsäure hinzugefügt waren, wurde nichts geändert, und je nach 5 oder 6 Tagen Erwärmung brachen die Röhren. Aus einigen Dutzenden von Versuchen konnte man nur in zwei Fällen zur Untersuchung schreiten (Temperatur 155<sup>0</sup>, Acetanilid und Wasser mit  $\frac{1}{1000}$  Essigsäure im molekularen Verhältniss). Das erste Mal erhielt ich für die Grenze 80.25 pCt. und das zweite Mal 80.43 pCt. In Anbetracht

der Schwierigkeit dieser Versuche und ihrer geringeren Genauigkeit ist es nicht wunderbar, dass die erhaltene Grenze etwa um 0.5 pCt. von der bei der entgegengesetzten Reaktion bestimmten Grenze differirt.

IV. Es bleibt mir noch übrig, den Einfluss der chemischen Masse des Anilins und der Essigsäure auf die Bildung des Acetanilids zu besprechen.

a) Ueberschuss von Anilin. In der Tabelle stellen die Ziffern Procente der Essigsäure dar, welche in Acetanilid übergehen bei der Temperatur von 155°.

Moleküle Anilin auf 1 Molekül Essigsäure	15 Min.	1 Std.	24 Std.	Grenze
1	34.71	58.28	79.17	79.68
2	28.71	57.96	91.40	91.65
3	23.45	57.59	94.18	94.61
4	—	52.43	92.53	96.17
8	17.13	43.60	86.23	97.22.

Mit dem Ueberschuss von Anilin, wie es zu erwarten war, steigen die Grenzen der Amidirung der Essigsäure, jedoch, wie bei der Aetherbildung, ist immer die Reaktion begrenzt und wird nicht vollständig. Alles Angeführte kannte man nach den Versuchen von HH. Berthelot und Péan de St. Gilles. Unerwartet ist aber die Verminderung der Geschwindigkeit der Acetanilidbildung in Gegenwart von einem Ueberschuss an Anilin, und je grösser der Ueberschuss an letzterem ist, desto mehr vermindert sich die Geschwindigkeit. Dieses bemerkt man in allen Kolonnen der Tabelle. Beim Einwirken von 4 oder 8 Molekülen Anilin wird die Grenze noch nicht bei 24 Stunden erreicht, was der Fall ist bei der Einwirkung von 1, 2 oder 3 Molekülen Anilin auf 1 Molekül Essigsäure. Der Ueberschuss an Anilin wirkt wie ein indifferentes Lösungsmittel in den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles. Diese Verminderung der Geschwindigkeit ist specifisch für Anilin; ein Ueberschuss an Essigsäure zeigt nichts derartiges.

b) Ueberschuss an Essigsäure. Die Tabelle zeigt Procente Anilin, welche in Acetanilid übergeführt werden; Temperatur 155°.

Moleküle Essigsäure auf 1 Molekül Anilin	15 Min.	1 Std.	24 Std.	Grenze
1	34.71	58.28	79.17	79.68
2	57.30	91.38	94.60	96.88
4	78.08	96.64	98.12	99.80.

Die Grenzen, sowie die Geschwindigkeiten der Amidirung des Anilins werden immer grösser, und beim Einwirken von 4 Molekülen Essigsäure wird die Reaktion vollständig; — die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser findet nicht statt.

Die in dieser Abhandlung beschriebene Methode zur quantitativen Bestimmung des essigsäuren Anilins gedenke ich auch auf andere Amine, die keine alkalische Reaktion zeigen (z. B. Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin u. a., sowie ihre Substitutionsprodukte), zur Erforschung ihrer Amidirung zu verwenden. Die nämliche Methode ist schon von mir zur Untersuchung der reciproken Verdrängung der Basen in homogenen Systemen und bei gewöhnlicher Temperatur angewandt. Die letzten Versuche, die ich baldigst zu veröffentlichen hoffe, zeigen, dass die Methode nicht nur an den essigsäuren Salzen sich bewährt, sondern überhaupt für die Bestimmung derjenigen Salze obengenannter Amine, deren Säure sich alkalimetrisch genau bestimmen lässt, verwendet werden kann.

Petersburg, Juni 1882.

### 321. W. Halberstadt: Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid.

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule in Aachen.]

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vanadintrichlorid wurde bisher schwierig aus dem Vanadintetrachlorid erhalten. Es ist auf eine viel leichtere und bequemere Methode gelungen dasselbe in grösserer Menge zu gewinnen. Als Ausgangssubstanz dient das nach den Angaben von Kay<sup>1)</sup> dargestellte sauerstofffreie Vanadintrisulfid.

Vanadintrisulfid wird in einer Verbrennungsröhre, dessen verjüngtes Ende mittelst durchbohrten Korkes in einen Destillirkolben mündet, einige Stunden im Chlorstrom bei gelinder Temperatur behandelt, nachdem die Luft vorher durch Durchleiten von Chlor verdrängt war. Die Reaktion beginnt schon bei gelinder Temperatur, es destillirt eine dunkelbraune Flüssigkeit über. Steigt die Temperatur zu hoch, so entsteht am Ende der Verbrennungsröhre ein violetter Ansatz von Vanadintrichlorid.

Die dunkle, nach Chlorschwefel riechende Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt beginnt bei etwa 60° und steigt bis 138—140°; das Destillat ist Chlorschwefel.

Der aus Vanadintrichlorid bestehende rothe Rückstand wird zur vollständigen Befreiung von Chlorschwefel im Kohlensäurestrom bei 150° behandelt.

<sup>1)</sup> Journal of the Chemical Society London 80, pag. 737; Ann. Chem. Pharm. 81, 50.