

520. G. Tobias: Zur Kenntniss der Anilidbildung.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. December: vorgelesen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ theilte ich mit, dass Ameisensäure schon in verdünnter wässriger Lösung mit primären Aminen der aromatischen Reihe Anilidbildung bewirkt. Es blieb noch zu ermitteln, ob auch secundäre Amine einer derartigen Umsetzung fähig seien.

In Betreff der Einwirkung von concentrirter Ameisensäure auf secundäre Amine fand ich nur eine Angabe der HHrn. E. Willm und Ch. Girard.²⁾ Dieselben gewannen die Formylverbindung des Diphenylamins, welche sie zuerst neben Diphenylaminblau bei der Einwirkung von Oxalsäure erhalten hatten, auch mittelst concentrirter Ameisensäure. Sie geben den Schmelzpunkt der aus Alkohol gut krystallisirenden Verbindung zu 73—74° an. Ihre Angaben kann ich bestätigen. Eine gewogene Menge Diphenylamin wurde mit einer ebenfalls gewogenen Menge überschüssiger 90 procentiger Ameisensäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Die entsprechende, bei der Titrirung sich ergebende Säureabnahme, sowie der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Reaktionsproduktes zeigte, dass die Anilidbildung stattgefunden hatte. Nach 10 stündigem Erhitzen von 1.6193 g Diphenylamin mit 12.5 cem 14.6 procentiger Ameisensäure war jedoch weder eine Säureabnahme, noch eine Veränderung am Schmelzpunkt des völlig ungelöst bleibenden Diphenylamins zu bemerken.

Beim Monoäthylanilin dagegen findet die Anilidbildung auch in verdünnter Lösung statt, wenn auch weniger energisch, wie beim Anilin selbst. 1.8432 g Aethylanilin, mit 11 cem 14.6 procentiger Ameisensäure 5 Stunden im Wasserbade erwärmt, brauchten nach dieser Zeit nur noch 1.075 g Natron, entsprechend der Bildung von etwa 65 pCt. der theoretischen Menge an Anilid. Die anfänglich klare Lösung schied nach stattgehabter Einwirkung beim Erkalten ein schwach, aber angenehm, vom Aethylanilin verschieden riechendes Oel ab, welches bisher nicht zum Erstarren zu bringen war und deshalb auch noch nicht analysirt wurde; es ist offenbar die Formylverbindung des Aethylanilins. Da das Methylacetanilid einen um 13° niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als das Acetanilid selbst, Formanilid bei 46° schmilzt und oft schon recht schwierig zum Erstarren zu bringen ist, so kann das Verharren des Aethylformanilids im flüssigen Zustande nicht überraschen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2443.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1196.

Bezüglich des 1 Molekül Krystallwasser enthaltenden, in Blättchen krystallisirenden Natriumformanilids möchte ich noch bemerken, was ich in der ersten Mittheilung hervorzuheben vergass, dass dasselbe aus 85 procentigem Weingeist erhalten wurde. Aus absolutem Alkohol fällt es nicht so schön krystallisirt aus und ist schwieriger abzupressen. Die Analysen derartiger Produkte entsprachen keineswegs, wie ich anfangs erwartete, dem wasserfreien Salz, erlaubten auch überhaupt keinen bestimmten Schluss auf die Zusammensetzung zu ziehen.

In Betreff der Bildung des Formanilids ist noch nachzutragen, dass dieselbe auch bei gewöhnlicher Temperatur schneller und reichlicher erfolgt, als dies beim Acetanilid der Fall ist, wie folgender nur qualitativer Versuch zeigte. Anilin wurde mit der äquivalenten Menge concentrirter Ameisensäure unter guter Abkühlung gemischt, die erhaltene Krystallmasse durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrocknet und, um Wasseranziehung zu vermeiden, in ein Glasrohr eingeschmolzen. Nach wenigen Tagen waren die Krystalle zu einem Oel zerflossen, das, durch etwas Wasser von noch beigemengtem Salz befreit, alle Eigenschaften des Formanilids zeigte.

Behufs Aufsuchung einer Methode zur Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure hatte ich, wie bemerkt, die Formanilidbildung bei Wasserbadtemperatur etwas eingehender studirt und gefunden, dass hierbei weniger die Wassermenge, als vielmehr die Menge des bereits gebildeten Formanilids die Vollendung der Reaction verhindert. Die Versuche, welche, mit Ausnahme eines einzigen, nicht bis zum Auftreten einer unveränderlichen Grenze fortgeführt wurden, zeigten doch, dass beim längeren Erhitzen einer concentrirten Lösung von ameisen-saurem Anilin neben dem gebildeten Anilid eine verdünntere Lösung des Formiats resultirt, die, für sich allein erhitzt, sehr bald eine weitere Menge Anilid liefert. Zur Ergänzung der bereits angeführten Versuche will ich hinzufügen, dass selbst 0.5 procentige Ameisensäure mit der äquivalenten Menge Anilin 29 Stunden (in schwer angreifbarem Verbrennungsrohr) im Wasserbade erhitzt, noch eine Säureabnahme zeigte. In drei Versuchen wurde 0.35 bis 0.39 procentige Säure erhalten.

Der Einfluss der Anilidmenge zeigte sich auch bei dessen Zersetzung durch Wasser. Durch mehr Wasser wird auch mehr Anilid zersetzt, aber das Wasser wirkt nicht direkt proportional seiner Masse. Bei Anwendung von relativ weniger Wasser wurde eine concentrirtere Lösung von ameisen-saurem Anilin erhalten, als bei Anwendung von mehr Wasser. Die Reaction schien umkehrbar zu sein für die betreffende Concentration. Ich führe diese Versuche nicht einzeln an, da ihnen aus den weiter unten angeführten Gründen ein nur beschränkter Werth zukommt.

Die Idee, Ameisensäure neben Essigsäure mittelst Anilidbildung zu bestimmen, gründete sich auf die Annahme, dass die Acetanilid-

bildung vorzugsweise durch die gebildete Wassermenge begrenzt sei, Acetanilid also in verdünnter Lösung gar nicht entstehen würde, während mir dies vom Formanilid bekannt war. Die weiteren Erfahrungen bei der Ameisensäure liessen es aber zweifelhaft erscheinen, ob eine derselben in ihrem sonstigen Verhalten so nahestehende Säure, wie die Essigsäure, gerade bei der Anilidbildung so wesentliche Unterschiede zeigen sollte. Es blieb jedenfalls festzustellen, ob auch essigsäures Anilin schon in verdünnter Lösung Anilid bilde oder nicht.

Die Grenze der Anilidbildung aus 1 Molekül absoluter Essigsäure und 1 Molekül Anilin liegt für die Reaktionstemperatur von 100° nach Menschutkin bei 85 pCt., d. h. von 100 Theilen Essigsäure werden nur 85 zur Anilidbildung verwendet, die restirenden 15 Theile bilden mit den bei der Reaktion entstehenden 25.5 Theilen Wasser 37 procentige Essigsäure.

Würde demnach die Bildung des Anilids allein durch dessen Zersetzung durch Wasser begrenzt, so dürfte 37 procentige Essigsäure mit der äquivalenten Menge Anilin bei 100° kein Anilid mehr liefern. Ich ging bei meinen Versuchen von noch schwächerer Säure, nämlich 30.33 procentiger Essigsäure aus, die in 2 Fällen noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, also etwa 15 procentige war. In Erwartung einer nur geringen Säureabnahme wurden die Versuche mit der Vorsicht angestellt, dass die Säure sowohl bei der Titerstellung, als auch zu den Versuchen selbst, gemessen und gewogen wurde.

1) 2.212 g Anilin mit 4.7 ccm = 4.9688 g 30.33 procentiger Essigsäure $19\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade erhitzt, brauchten 0.7968 Natron.

Es waren demnach 20.6 pCt. der theor. Menge an Acetanilid gebildet worden.

2) 2.534 g Anilin mit 5.3 ccm = 5.65 g 30.33 procentiger Essigsäure $36\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade erhitzt, brauchten 0.7569 Natron, entsprechend 33.8 pCt. der theor. Ausbeute an Anilid.

3) 1.4126 g Anilin, 3 ccm = 3.0978 g 30.33 procentiger Essigsäure und 3 ccm Wasser $19\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade = 0.5577 Natron, entstanden 10.9 pCt. Anilid.

4) 1.3155 g Anilin, 2.8 ccm = 2.9319 g 30.33 procentiger Essigsäure und 2.8 ccm Wasser $36\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade = 0.486 Natron, entsprechend der Bildung von 18 pCt. Anilid.

Das bei diesen Versuchen als braunes Oel aus der rothgefärbten Flüssigkeit (die das Titriren mit Phenolphthaleïn etwas erschwert) sich ausscheidende Reaktionsprodukt erstarrte nach Zusatz von Wasser und erwies sich nach dem Umkrystallisiren als Acetanilid. Um jedoch allen Einwüfen, dass theilweise auch das Alkali des Glases oder eine andere Reaktion die Säureabnahme bewirkt haben könnte, von vornherein zu begegnen, habe ich auch eine etwas erheblichere Menge Acetanilid mittelst 30 procentiger Essigsäure dargestellt.

45 g Anilin wurden mit 100 g 30 procentiger Essigsäure etwa 15 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach dem Erkalten lieferte die getrübe Lösung allmählich Krystalle, die nach dem Abpressen und Trocknen rein weiss waren und den Schmelzpunkt 113° besaßen; ihr Gewicht betrug 8 g. Um die noch in der Mutterlauge gelöste Menge zu gewinnen, wurde Kali im Ueberschuss zugefügt, mit Aether ausgeschüttelt, und dem Aether mit verdünnter Salzsäure das Anilin entzogen. Die ätherische Lösung lieferte beim Verdunsten noch 3.5 g Acetanilid von etwas bräunlicher Farbe. In Summa wurden also 11.5 g oder 17.5 pCt. der theor. Ausbeute gewonnen. Die praktische Ausbeute steht somit mit der durch Titrirung ermittelten Menge (s. Versuch 1) in befriedigender Uebereinstimmung. Weshalb übrigens zur Gewinnung des in der Mutterlauge gelösten Anilids wie angegeben zu verfahren ist und man zu dem Zweck nicht direkt mit Aether ausschütteln darf, wird sich aus dem Weiteren ergeben.

Wie aus Versuch 2 hervorgeht, würde sich die Ausbeute durch längeres Erwärmen noch beträchtlich vermehren lassen, auch ist zu berücksichtigen, dass äquivalente Mengen Essigsäure und Anilin zur Verwendung kamen; überschüssige Essigsäure derselben Concentration würde hier die Ausbeute vermuthlich ebenso entsprechend erhöhen, wie beim Arbeiten mit concentrirter Säure.

Es wurden nun nicht wieder wie bei der verdünnten Ameisensäure die verschiedenen Amine, Diamine oder secundären Amine dem gleichen Versuch unterworfen, denn wahrscheinlich werden dieselben auch der Essigsäure gegenüber sich ähnlich verhalten wie Anilin. Auch die bei den höheren Homologen der Essigsäure betreffs der Anilidbildung sich ergebenden Unterschiede dürften wie bei der Essig- und Ameisensäure mehr quantitativer als qualitativer Natur sein.

Für die weitere technische Verwendung der Anilide¹⁾ bietet es vielleicht einiges Interesse, dass dieselben auch mit verdünnterer Säure darzustellen sind.

Hier könnte ich meine Mittheilung schliessen, denn ich brauche kaum noch zu bemerken, dass meine ursprüngliche Absicht, eine Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure mittelst Anilidbildung auszuführen, unreichbar ist, eine direkte Veranlassung zur Weiterführung dieser Versuche also für mich nicht mehr vorliegt. Am Schluss einer gegen Hrn. L. Meyer gerichteten Mittheilung²⁾ spricht jedoch Hr. Menschutkin den Wunsch aus, die Amidbildung möge von verschiedenen Seiten durch selbstständige quantitative Methoden in Angriff genommen werden. Obwohl meine sonstige Thätigkeit es mir nicht gestattete, das betreffende Gebiet systematisch quantitativ

1) Vergl. O. Fischer und Ch. Rudolph, diese Berichte XV, 1500.

2) Diese Berichte XV. 2509.

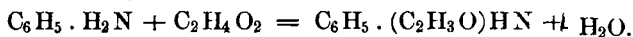
zu bearbeiten, um das den gefundenen Thatsachen zu Grunde liegende Gesetz zu ermitteln, das Ziel meiner Versuche vielmehr, wie bemerkt, ein viel bescheideneres war, so stehe ich doch nicht an, als kleinen Beitrag zur Kenntniss der Anilidbildung hier noch einige Beobachtungen und Betrachtungen mitzutheilen, zu denen diese Versuche Veranlassung gaben.

Zunächst möchte ich auf einige Nebenwirkungen aufmerksam machen, welche von Einfluss auf die Anilidbildung sein müssen.

Wie die angeführten Versuche zeigen, ist die Menge des bereits gebildeten Anilids von wesentlichem Einfluss auf den Fortgang, oder vielmehr den schliesslichen Stillstand der Reaktion. Es hängt nun ganz von der Concentration der Säure, mit der man arbeitet und der Versuchstemperatur ab, ob das gebildete Anilid vollständig, resp. wieviel davon in der wässrigen Lösung des ameisensauren u. s. w. Anilins gelöst bleibt. Der Einfluss des Anilids kann doch wohl nicht der gleiche sein, ob es sich in der Lösung oder ausserhalb befindet.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von essigsauerm Anilin mit Aether aus, so geht ein Theil des essigsaueren Anilins in den Aether, wie man sich durch Titriren des Aethers mit Phenolphthalein und Alkali überzeugen kann, und zwar geht um so mehr von dem Salz in den Aether, je grösser die Menge des letzteren in Bezug auf das Wasser ist. Ganz ähnlich verhält sich auch das Anilid zur wässrigen Lösung des noch unveränderten Salzes. Man würde z. B. bei der Controlle der Formanilidbildung durch Titration falsche Resultate erhalten, wollte man nur die überstehende Flüssigkeit titriren; man muss vielmehr das abgeschiedene Anilid durch heftiges Umrühren in der Flüssigkeit fein vertheilen, bis keine Entfärbung der durch Alkali bei Gegenwart von Phenolphthalein roth gefärbten Lösung mehr eintritt. Bei höherer Temperatur wird wohl die Aufnahme des Salzes durch das Anilid geringer, immer wird sie aber vorhanden sein, und man hat es dann eigentlich in einem gewissen Stadium des Versuchs mit zwei solchen zu thun: Anilidbildung aus essigsauerm Anilin in wässriger Lösung, die bei der betreffenden Temperatur mit Anilid gesättigt ist und Anilidbildung einer verdünnten Lösung des Salzes in Anilid.

Hr. Menschutkin stellt die Anilidbildung mehrfach mit der Bildung der gemischten Aether in Parallele — obwohl auch er hervorhebt, dass sie sich von dieser in einem wesentlichen Punkte unterscheidet — und giebt demgemäss die Bildung des Acetanilids durch folgende Gleichung wieder:



Entspricht nun diese Gleichung genau den Thatsachen, oder unterscheidet sich die Acetanilidbildung von der Aetherbildung nicht vielmehr dadurch, dass es noch eine Zwischenverbindung von Essigsäure

und Anilin giebt, ein Salz, das essigsäure Anilin? Obwohl dasselbe nicht, wie das ameisensaure Salz, krystallisirbar ist, wird man doch an seiner Existenz nicht zweifeln. Muss man nicht annehmen, dass erst die Salzbildung die Moleküle der Essigsäure und des Anilins so nahe bringt, dass sie unter Wasserabspaltung eine festere Verbindung einzugehen vermögen? Ergiebt sich, dass diese Salzbildung durch gewisse Umstände verhindert wird oder die bereits gebildeten Salze dissociirt worden, so wird man es begreiflich finden, dass auch die Anilidbildung durch diese Umstände beeinträchtigt wird. Die Energie, mit welcher die Salzbildung erfolgt, bezw. die Beständigkeit dieser Salze wird vermuthlich in naher Beziehung stehen zur Reaktionsgeschwindigkeit und Grenze der Anilidbildung. Im Nachfolgenden theile ich die Beobachtungen mit, welche für eine solche Ansicht sprechen.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, welch grosse Unterschiede in quantitativer Hinsicht Ameisensäure und Essigsäure bei der Anilidbildung zeigen. 15.7procentige Ameisensäure lieferte mit der äquivalenten Menge Anilin nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbade 79 pCt. der theoretischen Ausbeute an Anilid, 15procentige Essigsäure unter gleichen Bedingungen nach 36 Stunden nur 18 pCt.

Anilin löst sich in der äquivalenten Menge 30procentiger Essigsäure klar auf; merkwürdiger Weise genügt sogar schon die Hälfte dieser Menge zur Herstellung einer klaren Lösung. Man kann also sagen, Anilin löst sich in einer wässrigen Lösung von essigsäurem Anilin, oder annehmen, dass hier ähnliche Verbindungen vorliegen, wie sie vom Ammoniumnitrat¹⁾ und Chlorammonium²⁾ mit Ammoniak dargestellt sind³⁾. Es sei hier zunächst von der Auflösung des Anilins in der äquivalenten Menge 30procentiger Essigsäure die Rede. Setzt man zu einer solchen Lösung eine genügende Menge Wasser, so wird ein Theil des Anilins ausgefällt. Bei den obigen Versuchen (3 und 4) mit 15procentiger Essigsäure blieb deshalb schon von vornherein ein Theil des Anilins ungelöst, während bei den Versuchen mit 30procentiger Essigsäure das bei der Reaktion selbst gebildete Wasser Dissociation verursacht hatte, so dass das Acetanilid von beigemengtem Anilin auch in der Kälte noch längere Zeit ölig blieb und nach dem Krystallisiren erst durch Abpressen von dem Anilin befreit werden musste.

Ameisensaures Anilin dagegen löst sich in jeder beliebigen Menge Wasser klar, ohne Abscheidung von Anilin, auf. Die durch Wasser

¹⁾ Divers, diese Berichte VI, 75; Raoult 680.

²⁾ Troost, diese Berichte XII, 1208.

³⁾ Auch 15.7procentige Ameisensäure vermag etwa $2\frac{1}{2}$ Moleküle Anilin klar zu lösen. Zu 25procentiger Salzsäure kann man beliebige Mengen Anilin fügen, ohne dass Trübung eintritt; das erst abgeschiedene salzsaure Salz löst sich bei weiterem Zusatz von Anilin wieder auf.

bewirkte Dissociation ist also hier so gering, dass das freigewordene Anilin in dem Wasser gelöst bleibt.

Diphenylamin löst sich in concentrirter Ameisensäure leicht auf und diese Löslichkeit ist wohl auf Salzbildung zurückzuführen; mit concentrirter Säure tritt auch Anilidbildung ein. In verdünnter Ameisensäure löst sich Diphenylamin ebenso wenig, wie in anderen verdünnten Säuren, die Dissociation ist von vornherein eine vollständige. Unter diesen Umständen tritt auch keine Anilidbildung ein.

Das Aethylanilin, seiner Constitution nach dem Diphenylamin ganz analog, löst sich in verdünnter Ameisensäure und liefert damit auch Anilid.

Scheinbar in Widerspruch hiermit steht die Anilidbildung der Naphtylamine. Ich führte von ihnen an, dass sie sich nur wenig in verdünnter Ameisensäure lösen, und doch durch diese Säure sehr schnell in Anilide übergeführt werden. Es wurden aber bei den betreffenden Versuchen 3—4 Moleküle Säure auf 1 Molekül Amin verwendet, und es bleibt noch zu ermitteln, wie das Verhalten bei gleichen Molekülen sein würde. Die Schwerlöslichkeit der Naphtylamine in verdünnter Ameisensäure in der Wärme ist vielleicht auch eine nur scheinbare und beruht darauf, dass die Amine alsbald in Anilide übergeführt werden. Diese sind allerdings schwerlöslich in Wasser und verdünnter Ameisensäure, und als Rohprodukt nicht gut von den unveränderten Aminen zu unterscheiden. Ferner ist zu berücksichtigen, dass die Naphtalinderivate zur Condensation ganz besonders geneigt und deshalb auch vielleicht hier mit Benzolderivaten gar nicht direkt vergleichbar sind.

Die dissociirende Wirkung des Wassers wächst mit der Temperatur. Am essigsauren Anilin kann man dies deutlich nur bei mittleren Temperaturen beobachten, da bei höheren die Löslichkeit des Anilins in Wasser zu schnell wächst. Eine durch Wasserzusatz bei Zimmertemperatur eben getrübe Lösung von essigsaurem Anilin wird wieder klar beim Abkühlen. Setzt man zu verdünnter Essigsäure so viel Anilin, dass die Lösung gerade noch klar bleibt, so wird dieselbe durch vorsichtiges, gelindes Erwärmen getrübt, bei stärkerem Erwärmen wieder klar, weil dann die Löslichkeit des Anilins in Wasser schneller zunimmt, als die Dissociation. Beim langsamen Abkühlen wird die Lösung erst trübe, dann wieder klar.

Eklatanter jedoch tritt die Zunahme der Dissociation mit steigender Temperatur bei einer dem Anilin nahestehenden schwächeren Base hervor, die auch in Wasser schwerer löslich ist. Löst man Dimethylanilin in der zur klaren Lösung gerade ausreichenden Menge 30procentiger Essigsäure oder schüttelt man letztere mit überschüssigem Dimethylanilin und filtrirt, so wird die in dem einen oder anderen Falle erhaltene klare Lösung schon durch geringe Erwärmung stark

getrübt und beim Erhitzen bis zum Sieden scheidet sich ein grosser Theil des gelösten Dimethylanilins als Oel ab, das sich nach dem Erkalten und Umschütteln wieder klar auflöst. Hierbei zeigt übrigens 15 procentige Ameisensäure dasselbe Verhalten. Man vermag diese Reaktion viel empfindlicher zu machen, wenn man die Löslichkeit des Dimethylanilins in Wasser noch vermindert. Verdünnt man concentrirte Essigsäure statt durch Wasser mit gesättigter Kochsalzlösung und schüttelt bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Dimethylanilin, so wird die (nach dem Absetzen etwa ausgefallten Kochsalzes) klar filtrirte Lösung schon vollkommen getrübt, wenn man ein damit gefülltes dünnwandiges etwa 1 ccm weites Reagensglas eine Minute lang in die Hand nimmt, oder nur am unteren Ende mit zwei Fingern anfasst; im letzteren Falle steigt von den Berührungsstellen alsbald eine Wolke nach der Oberfläche, zugleich die Strömung der erwärmten Flüssigkeitstheilchen anzeigend.

Lässt man demnach die hemmende Wirkung der Dissociation der Salze auf die Anilidbildung gelten, so würde es sich auch erklären, dass die Grenze derselben, wie Hr. Menschutkin fand, nicht wie bei der Aetherbildung von der Temperatur unabhängig ist, sondern mit steigender Temperatur fällt.

Oben wurde gesagt, dass 15procentige Essigsäure die äquivalente Menge Anilin nicht mehr zu lösen vermöge. Der grössere Theil des Anilins bleibt aber immerhin noch in Lösung und zwar ist dies die Wirkung der nun die äquivalente Menge überschreitenden Essigsäure, d. h. mit anderen Worten, ein Ueberschuss von Essigsäure wirkt der Dissociation entgegen, müsste also auch aus diesem Grunde die Grenze der Anilidbildung erhöhen.

Auch überschüssiges Anilin könnte möglicher Weise der Dissociation entgegenwirken, wenn es nur vollständig in Lösung erhalten wird. Dies geschieht aber, wie oben ersichtlich, besonders durch eine nicht zu verdünnte Lösung von essigsaurem Anilin.

Es bleibt jetzt noch der Umstand zu erörtern, den Hr. Menschutkin als hauptsächlichsten Beweis für seine Ansicht betrachtet, dass direct der zersetzende Einfluss des gebildeten Wassers die Grenz- bildung bewirkt, nämlich die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser.

Hr. L. Meyer¹⁾ bestreitet auf Grund von Versuchen, die er durch Hrn. Steudel anstellen liess, diese Zersetzbarkeit. Nach längerem Erhitzen von reinem Acetanilid mit Wasser auf 130° zeigte letzteres keine Spur von saurer Reaktion.

Hr. Menschutkin²⁾ erwidert, ein solches Ergebniss der Reaktion des Wassers auf Acetanilid sei ihm nicht nur bekannt, sondern von

¹⁾ Diese Berichte XV, 1977.

²⁾ Diese Berichte XV, 2502.

ihm auch bereits veröffentlicht. Aus der nun citirten Mittheilung ist ersichtlich, dass von zahlreichen derartigen Versuchen nur wenige zu Ende geführt werden konnten, weil bei der langen Versuchsdauer die Glasröhren vom Wasser angegriffen wurden und zerfielen. Hr. Menschutkin suchte dies dadurch zu vermeiden, dass er dem Wasser $\frac{1}{1000}$ Essigsäure zusetzte; doch selbst dieses Mittel half wenig und er konnte auch von diesen Versuchen nur bei zweien die Zersetzung bis zu der betreffenden Grenze constatiren.

Wir erfahren aber ferner auch, dass beim Oeffnen der Röhren, die Acetanilid und Wasser ohne Essigsäurezusatz enthielten, während 2 sogar 3 Tagen keine Einwirkung bemerkt wurde, oder — sagt Hr. Menschutkin — war vielleicht die gebildete Essigsäure durch die Basen des Glases neutralisirt. Bei dem einen zu Ende geführten 72 Stunden dauernden Versuch mit Essigsäurezusatz wurden zur Neutralisation der gebildeten Essigsäure 4 ccm titrirten Barytwassers gebraucht.

Vorausgesetzt nun — da nichts Gegentheiliges angegeben — Hr. Menschutkin habe bei beiden Versuchen dieselbe Glassorte verwendet, wie ist es denkbar, dass das Glas in dem einen Falle sämmtliche in 3 Tagen gebildete Essigsäure neutralisirte, die so und soviel titrirtem Barytwasser entsprach, während in dem anderen Falle ein durch Titration nicht mehr bestimmbarer Säurezusatz genügte, das Glas für dieselbe Zeit so zu sättigen, dass die zu erwartende Säuremenge erhalten wurde? Wenn schwach essigsäures Wasser das Glas weniger angreift als reines Wasser, so brauchte man gar keine Essigsäure zuzusetzen, essigsäures Anilin musste ja bei der Zersetzung des Acetanilids gebildet werden und hätte in verdünnter Lösung durch Dissociation die nöthige Essigsäure geliefert.

Geht aus den angeführten Versuchen des Hrn. Menschutkin nicht vielmehr hervor, dass die zugesetzte geringe Menge Essigsäure erst die Zersetzung einleitete, dass reines Acetanilid durch reines Wasser entweder gar nicht oder nur ausserordentlich langsam zersetzt wird?

Es ist bekannt, dass die Anilide durch Mineralsäuren leicht zersetzt werden, um so leichter, je concentrirter (bis zu einem gewissen Grade) die letzteren sind. Warum sollte nicht auch Essigsäure diese Zersetzung bewirken können? Der Unterschied ihrer Wirkung von derjenigen der Salzsäure z. B. bestände nur darin, dass sie eine Grenze finden muss, wenn soviel Anilin und Essigsäure in Lösung sich befinden, dass essigsäures Anilin in genügender Menge bestehen kann, um eben so viel Acetanilid zurück zu bilden, als zersetzt wird. Man sieht hieraus, dass eben nur verdünnte Essigsäure wirksam sein kann und dass sehr kleine Mengen genügen würden, die Zersetzung einzuleiten

und die bei der Anilidbildung herrschenden Bedingungen herzustellen, d. h. die Reaktion umkehrbar zu machen.

Diese zersetzende Wirkung der verdünnten Essigsäure könnte man allerdings auch bei dem Process der Anilidbildung schon in Betracht ziehen, es bleibt aber zu bedenken, dass bei Anwendung äquivalenter Mengen Anilin und Essigsäure letztere doch erst durch Dissociation frei wird. Es soll auch keineswegs bestritten werden, dass in der Reaktionsgrenze ein Gleichgewichtszustand zwischen einer fortwährenden Bildung und Zersetzung zur Erscheinung kommt, sondern nur, dass die Zersetzung durch Wasser als solches bewirkt wurde.

Die zersetzende Wirkung der Säuren auf die Anilide ist wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie bei ihren Muttersubstanzen, den Säureamiden, d. h. auf intermediäre Salzbildung. Es würde sich anders nicht erklären, dass gerade concentrirte Säuren stärker wasseranlagernd wirken, wie verdünnte. Formanilid z. B. löst sich schon in der Kälte in starker Salzsäure auf. Fällt man die Lösung alsbald mit Wasser, so wird das Anilid zum Theil noch unverändert abgeschieden; nach kurzer Zeit ist dies aber nicht mehr der Fall, es hat schon vollständige Zersetzung zu salzsaurem Anilin und Ameisensäure stattgefunden. Mit sehr verdünnter Salzsäure kann man das Anilid in der Kälte waschen, ohne dass erhebliche Zersetzung stattfindet.

Beim Eintritt eines zweiten Säureradikals in das Molekül des Ammoniaks werden die Anilide sehr labil, wie dies das Nitrosoacetanilid des Hrn. O. Fischer¹⁾ zeigt. So mag auch erst die vorangehende Bindung von Säure durch den Stickstoff der Anilide deren leichte Spaltbarkeit bedingen.

Derselben Kritik sind nun auch meine eigenen Angaben über die Zersetzbarkeit des Formanilids durch Wasser zu unterwerfen. Das zu den betreffenden Versuchen verwendete Formanilid war rein, d. h. im gewöhnlichen Sinne; es zeigte den richtigen Schmelzpunkt, und ich hielt es für genügend, mich von seiner Neutralität dadurch zu überzeugen, dass ich es den Bedingungen des nachherigen Versuchs unterwarf, d. h. unter Wasser geschmolzen, mit Phenolphthaleïn und einigen Tropfen Natron (nahezu normalem) versetzte, wonach auch beim Durchschütteln die rothe Farbe bestehen blieb. Es besagte diese Probe aber nur, dass keine dem verwendeten Natron äquivalente Menge Ameisensäure oder ameisen-saures Anilin in der zur Prüfung verwendeten Anilidmenge vorhanden war; eine geringere Menge, die es nach Obigem sehr leicht aus wässriger Lösung zurückhält, kann trotzdem darin enthalten gewesen sein und die nachherige Zersetzung durch Wasser eingeleitet haben. Um dies sicher zu constatiren, würde es nicht einmal genügen, ein solches Formanilid mit Wasser, dem

¹⁾ Diese Berichte IX, 463.

etwas Alkali zugesetzt ist, zu erhitzen, denn es wäre ja denkbar, dass auch eine Spur Anilin als Base, wenn auch weniger energisch wie Ameisensäure als Säure, die Zersetzung einleiten könnte. Man müsste also durch öfteres Umkrystallisiren ein absolut reines Produkt zu erlangen suchen, eine Aufgabe, die gerade beim Formanilid keine ganz leichte sein wird.

Es bedarf aber vielleicht garnicht mehr eines solchen Versuches. Der Umstand, dass ameisensaures Anilin bei zunehmender Verdünnung mit Wasser immer noch Anilidbildung zeigte, eine 0.5 procentige Ameisensäure z. B. mit der äquivalenten Menge Anilin nach genügend langer Erwärmung eine erhebliche Säureabnahme ergab, lässt vermuthen, dass auch noch verdünntere Lösungen bei entsprechend langer Erwärmung dies thun werden. Eine durch die direkt zersetzende Wirkung des Wassers allein bedingte Grenze, die man doch in dieser Richtung zu suchen hätte, wird überhaupt garnicht existiren, d. h. reines Formanilid wird ebensowenig wie Acetanilid bei der Temperatur seiner Bildung durch reines Wasser zersetzt werden.

Berlin, im November 1882.

530. A. Michaelis und A. Reese: Ueber aromatische Antimonverbindungen und eine neue Bildungsweise aromatischer Arsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 1. December.)

In einer früheren Mittheilung haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein durch Aether verdünntes Gemisch von Brombenzol und Phosphorchlorür, Triphenylphosphin in reichlicher Menge gebildet wird. In ähnlicher Weise lassen sich auch Triphenylarsin und Triphenylstibin erhalten. Trägt man Natrium in ein Gemisch von Arsenchlorür, Brombenzol und Aether ein, so erwärmt sich dieses sogleich, so dass man durch Einsetzen des Gefäßes in kaltes Wasser kühlen muss. Nach einiger Zeit zeigt sich das Natrium lebhaft angegriffen und beim Verdunsten des ätherischen Filtrats hinterbleibt eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reines Triphenylarsin liefert. Aus 19 g Arsenchlorür erhielten wir 23 g reines Arsin. Erhitzt man letzteres mit überschüssigem Arsenchlorür im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 250°, so erhält man glatt Monophenylarsenchlorür: $(C_6H_5)_3As + 2AsCl_3 = 3C_6H_5AsCl_2$.

Aus letzterem aber lassen sich die meisten der früher beschriebenen aromatischen Arsenverbindungen erhalten, so dass diese jetzt