

176.5 durch Erhitzen mit Salzsäure unter obigen Bedingungen auf 155—150 herabging. Auf die leichte Zersetzlichkeit der Lävulose durch Säuren hat Wohl zuerst, für concentrirte Lösungen, aufmerksam gemacht ¹⁾).

Die Bedingungen aufzufinden, unter denen Dextrose durch Säuren in sehr verdünnter Lösung nicht merklich angegriffen wird, insonderheit zum Zweck der Stärkemehlbestimmungen, behalte ich mir vor.

Hannover, Technisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

488. Amé Pictet: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf die Säurederivate der Amine.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2587) theilen C. Paal und G. Otten Versuche mit, welche den Zweck hatten, durch Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumform- und Natriumacetanilid zu zweifach durch Säurereste substituirt Anilinen zu gelangen. Die Reaction nahm aber einen unerwarteten Verlauf, und es entstand aus Butyrylchlorid und Natracetanilid nicht das gesuchte Butyrylacetanilid, sondern Butyranilid, aus Benzoylchlorid und Natracetanilid nicht Acetbenzanilid, sondern Benzanilid. Um dieses Resultat zu erklären, nehmen die Verfasser an, dass intermediär in der That das Disubstitutionsproduct entsteht, dass dasselbe aber bei der zur Isolirung nothwendigen Behandlung mit Wasser einen Säurerest abspaltet und zwar so, dass jedesmal der Atomcomplex mit kleinerer Kohlenstoffzahl austritt.

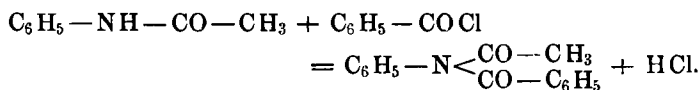
Diese Mittheilung veranlasst mich, über einige analoge Versuche zu berichten, die ich auch in der Absicht unternommen hatte, zweifach acidylirte Aniline darzustellen, und bei welchen ich ebenfalls einen eigenthümlichen Verlauf der Reaction beobachtet habe. Die ersten dieser Versuche habe ich bereits vor 3 Jahren in Gemeinschaft mit P. Crépieux ausgeführt und die Resultate damals auch theilweise publicirt ²⁾. Erst nach langer Unterbrechung habe ich jetzt diese Untersuchung wieder aufgenommen, und obgleich ich sie keineswegs als abgeschlossen betrachte, möchte ich ihre Hauptresultate im Folgenden kurz mittheilen.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2084.

²⁾ Archives des Sciences phys. et nat. XIX (1888), 563.

Zuerst will ich nicht unerwähnt lassen, dass der erste Weg, den wir einschlugen, um unser Ziel zu erreichen, derselbe war, welcher Paal und Otten zu ihrer interessanten Beobachtung geführt hat. Um das Acetbenzanilid zu erhalten, liessen wir wie die genannten Forscher Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Acetanilids einwirken, bekamen aber ebenfalls nur Benzanilid. In gleicher Weise erhielten wir aus Natriumformanilid und Acetylchlorid nicht das erwartete Acetformanilid, sondern Acetanilid.

Nach diesem Misserfolge suchten wir nach einer anderen Methode zur Gewinnung von gemischten Dianiliden, und glaubten wir eine solche in der Einwirkung der Säurechloride auf die Anilide selbst gefunden zu haben. Nach einer Angabe von Gerhardt und Chiozza¹⁾ soll nämlich das Dibenzanilid durch Erhitzen von Benzanilid mit Benzoylchlorid auf 160—180° unter Austritt von Salzsäure entstehen. Es war also zu erwarten, dass Acetanilid und Benzoylchlorid in analoger Weise nach folgender Gleichung das Acetbenzanilid liefern würden:



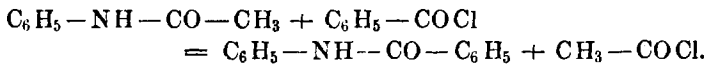
Beide Körper wurden in molecularem Verhältnisse in einen Destillirkolben, welcher mit einem Kühler verbunden war, eingetragen und im Paraffinbad langsam erhitzt. Zuerst löste sich das Acetanilid rasch in Benzoylchlorid; dann, als die Temperatur des Bades 140° erreicht hatte, fing eine heftige Reaction an. Die Masse gerieth ins Sieden, und es condensirte sich im Kühler eine farblose Flüssigkeit, welche als Acetylchlorid erkannt wurde. Eine Entwicklung von Chlorwasserstoff fand aber nicht statt. Das Paraffinbad wurde so lange auf 150—160° gehalten, bis die Bildung von Acetylchlorid aufgehört hatte; dann wurde der Kolben mit blosser Flamme höher erhitzt. Dabei stieg das Thermometer rasch bis über 350°, ohne dass ein Tropfen bei den Siedepunkten des Benzoylchlorids oder des Acetanilids überging. Erst bei viel höherer Temperatur destillirte der ganze Kolbeninhalt in Form eines erstarrenden Oeles. Das so erhaltene Product schmolz nach einmaliger Krystallisation aus Benzol bei 160° und erwies sich als reines Benzanilid.

Als einzige Producte der Reaction zwischen Acetanilid und Benzoylchlorid hatten sich also Benzanilid und Acetylchlorid gebildet.

Ein zweiter, quantitativ ausgeführter Versuch ergab folgende Resultate: 45 g Acetanilid und 47 g Benzoylchlorid lieferten 23 g Acetylchlorid (berechnet 26 g) und 65 g Benzanilid (berechnet 66 g).

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1856, 501.

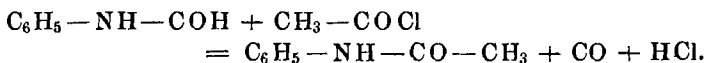
Die Reaction hatte sich also quantitativ nach folgender Gleichung vollzogen:



Ich will gleich bemerken, dass die Umsetzung in derselben Weise erfolgt, wenn man die beiden Körper in einem indifferenten Lösungsmittel zur Wirkung treten lässt. Aequivalente Mengen von Acetanilid und Benzoylchlorid wurden in trockenem Toluol gelöst, das Ganze zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann destillirt; es ging zuerst Acetylchlorid über, und nach Entfernung des grössten Theils des Toluols krystallisirte reines Benzanilid aus, ohne Beimengung von Acetanilid. Hier hatte also die Umsetzung schon bei der Siedetemperatur des Toluols vollkommen stattgefunden.

Um zu sehen, ob diese eigenthümliche Reaction auch bei anderen Aminen und anderen Säurechloriden sich vollziehen würde, habe ich verschiedene Repräsentanten beider Körperklassen in derselben Weise auf einander einwirken lassen und dabei Folgendes beobachtet.

Formanilid und Acetylchlorid reagiren bei relativ niedriger Temperatur. Stromweise entweicht ein Gas, welches aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff besteht. Der Rückstand ist Acetanilid:



Formanilid und Benzoylchlorid liefern in entsprechender Weise Benzanilid, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff.

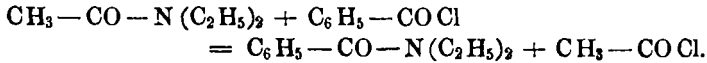
Acetanilid und Phtalylchlorid entwickeln beim Erhitzen Acetylchlorid und Chlorwasserstoff, und es bleibt im Reaktionskolben eine feste Masse, welche, aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt (205°) und die sonstigen Eigenschaften des Phtalanils zeigt.

Methylacetanilid scheint mit Benzoylchlorid noch leichter zu reagiren als Acetanilid. Auch hier wurden die theoretischen Mengen von Acetylchlorid und Methylbenzanilid erhalten.

Acetyldiphenylamin (in Form prachtvoller Krystalle des orthorhombischen Systems, Schmp. 97°, erhalten), mit der berechneten Menge Benzoylchlorid erhitzt, setzt sich um in Acetylchlorid und Benzoyldiphenylamin (kleine gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 177°).

Auch bei Säurederivaten der nicht aromatischen Amine ist dieselbe Reaction zu beobachten. Diäthylacetamid (durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diäthylamin erhalten) habe ich mit Benzoylchlorid behandelt und dabei Acetylchlorid erhalten, neben einem

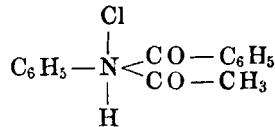
farblosen Oele, welches durch seinen Siedepunkt (280°) als Diäthylbenzamid erkannt wurde:



Endlich habe ich auch das Acetylpiperidin auf sein Verhalten gegen Benzoylchlorid geprüft. Die Reaction fängt ebenfalls bei 140° an, scheint aber nicht in so glatter Weise zu verlaufen als bei den früher untersuchten Aminen. Aus 54 g Acetylpiperidin erhielt ich nämlich nur 28 g Acetylchlorid (anstatt der 33.5 g, welche die Theorie verlangt), und der Rückstand, welcher zwar hauptsächlich aus Benzoylpiperidin bestand (Schmp. 48°), enthielt daneben noch andere stark gefärbte und grün fluorescirende Beimengungen.

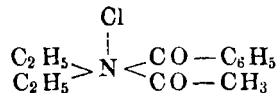
Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Säurederivate der primären und secundären Amine und zwar der nicht aromatischen wie der aromatischen, sich gegen organische Säurechloride in gleicher Weise verhalten. Behandelt man bei einer Temperatur von 140—150° das Säurederivat eines Amins mit dem Chlorid einer kohlenstoffreicheren Säure, so verdrängt das kohlenstoffreichere Radical immer das kohlenstoffärmere. So wird Formyl durch Acetyl, Acetyl durch Benzoyl und Phtaloyl ausgetrieben.

Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Vorgang scheint mir die zu sein, dass intermediär ein Additionsproduct der Elemente des Chlorids mit dem substituirten Amine sich bildet. So würde z. B. aus Acetanilid und Benzoylchlorid ein Körper folgender Constitution:



d. h. salzsaures Acetbenzanilid entstehen. Dass ein Körper dieser Natur sich, wenn auch vorübergehend, bilden kann, beweist die Existenz des salzsauren Acetanilids und des salzsauren Benzanilids.

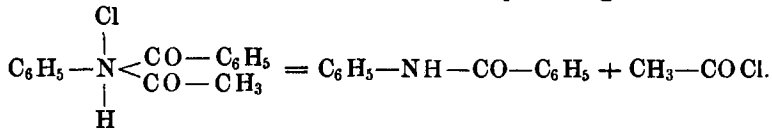
Diäthylacetamid und Benzoylchlorid würden sich in gleicher Weise zu



vereinigen.

Solche Ammoniumverbindungen mit zwei Säureradicalen können aber offenbar nur höchst unbeständiger Natur sein und zerfallen unter Bildung eines Moleküls Säurechlorid. Dabei spaltet sich das Chlor-

atom nicht mit demselben Radical ab, mit dem es früher verbunden war, sondern mit dem kohlenstoffärmeren resp. flüchtigeren:



Ich habe mich vergeblich bemüht, dieses hypothetische Zwischenproduct zu isoliren. Im geschlossenen Rohre verläuft die Reaction wie in offenem Gefäß; ebenso wenn man die beiden Substanzen in einem indifferenten Lösungsmittel auf einander wirken lässt u. s. w.

Auf nicht substituirte Amide scheinen die Säurechloride auf zwei verschiedene Weisen einzuwirken; bald reagiren sie in demselben Sinne wie auf die substituirten Amine. So erhielt ich durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Acetamid Phtalimid und Acetylchlorid. Bald aber wirken sie vorzugsweise Wasser entziehend. So bekam ich aus Acetamid und Benzoylchlorid Acetonitril und Benzoesäure, neben wenig Benzonitril und Acetylchlorid. Meine Versuche in dieser Richtung habe ich nicht weiter verfolgt. Dagegen habe ich noch die Einwirkung zweier unorganischer Säurechloride, des Phosphoroxychlorids und der Chlorsulfonsäure auf Acetanilid untersucht.

30 g Acetanilid und 11 g Phosphoroxychlorid wurden in einem Destillirkolben langsam erhitzt. Bei ungefähr 100° verflüssigte sich die Masse, und kurz darauf gerieth sie ins Sieden. Die übergegangene, farblose Flüssigkeit erwies sich auch hier als Acetylchlorid; ihr Gewicht betrug aber nur 8-g, während die Theorie 17.5 g verlangt. Es hatte also nur die Hälfte des Acetanilids seine Acetylgruppe in Form von Acetylchlorid verloren. Der Destillationsrückstand wurde beim Abkühlen fest und erwies sich als in kaltem Wasser vollständig löslich. Diese wässrige Lösung schied durch Zusatz eines Alkalis eine flockige Base aus, welche nach passender Reinigung und Krystallisation aus verdünntem Alkohol kleine Nadeln vom Schmp. 132° bildete. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmten vollständig mit denen des Aethenyl-diphenylamidins



welches bekanntlich auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid entsteht.

Die Reaction zwischen Acetanilid und Phosphoroxychlorid kann also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Chlorsulfonsäure und Acetanilid reagiren schon in der Kälte. Es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff, aber kein Acetyl-

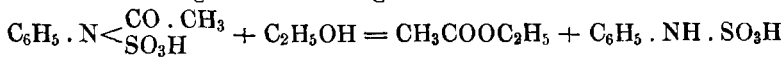
chlorid, und es bleibt als Rückstand eine hellgelbe, glasige Masse. Dieser Körper ist nicht unzersetzt destillirbar und lässt sich auch nicht durch Krystallisation reinigen. In den indifferenten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol u. s. w. ist er unlöslich; von Wasser, Alkohol, Alkalien, wird er zwar aufgenommen, erleidet aber dabei eine Zersetzung. Die bei dieser Zersetzung auftretenden Producte machen aber wahrscheinlich, dass ihm folgende Formel zukommt:



Es würde also das Acetylderivat der neulich von Traube¹⁾ durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Anilin dargestellten Phenylsulfaminsäure sein.

Der Körper löst sich nämlich sehr leicht in Ammoniak. Die anfangs klare Lösung trübt sich aber von selbst nach einigen Minuten und erstarrt bald vollständig durch Ausscheidung von Krystallen von Acetanilid. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure aber keine Sulfanilsäure, ein Beweis dafür, dass die Substitution der Sulfogruppe am Stickstoff und nicht im Benzolkern stattgefunden hat.

Eine andere Zersetzung erleidet die Substanz, wenn sie in Alkohol gelöst wird. Langsam in der Kälte, rascher wenn man erwärmt, scheidet die Lösung Krystalle von Sulfanilsäure aus, indem Essigäther in reichlicher Menge in Alkohol gelöst bleibt. Wahrscheinlich wirkt Alkohol nach folgender Gleichung:



und dieser letztere Körper wandelt sich sofort in Sulfanilsäure um.

Genf, Universitätslaboratorium.

489. Ferd. Tiemann: Ueber *o*-Oxybenzylamin (Salicylamin).

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIX.]

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem Ferienhefte dieser Zeitschrift²⁾ berichten H. Goldschmidt und H. W. Ernst über *o*-Oxybenzylamin (Salicylamin). Sie haben diesen Körper durch Reduction von *o*-Methoxybenzaloxim, mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung, und Entmethylierung des dadurch erhaltenen *o*-Methoxybenzylamins dargestellt, da sie zu erheblicheren Mengen desselben bei der directen Reduction des Oxybenzaloxims (Salicylaloxims) nicht gelangen konnten.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1653.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2740.