

## 532. Percy Kay: Zur Darstellung diacidylirter Anilide.

(Eingegangen am 26. November.)

In den Lehrbüchern findet man des öfteren die Angabe, dass bei Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden auf Anilin oder verwandte Substanzen nur eines von dessen beiden typischen Wasserstoffatomen durch Säureradicale direct ersetzt werden könne. Nachdem nun, vorstehender Mittheilung zufolge, in der Zersetzung von Senfölen durch Säureanhydride eine allgemeine Methode zur Gewinnung diacidylirter Amine und Anilide ermittelt worden war, schien die Prüfung der eben angeführten Ansicht geboten. Dabei zeigte es sich, dass dieselbe nicht richtig ist, dass vielmehr z. B. das Acetanilid durch Acetylchlorid unter den geeigneten Bedingungen in



übergeht. Allerdings konnte Diacetanilid durch einfaches Kochen von Acetanilid mit Acetylchlorid, im Einklang mit jenen früheren Angaben, nicht erhalten werden. Uebergiesst man jedoch in einem Kolben 30 g Acetanilid mit 30 g Acetylchlorid und erhitzt am Rückflusskühler im Oelbad auf 170—180°, so vollzieht sich, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, die Reaction im gewünschten Sinne. Da die Wände des Kolbens durch die hohe Oelbadtemperatur stark überhitzt sind, sammelt sich dann das Acetylchlorid grossentheils im Kühlrohr als wieder condensirte Flüssigkeit an und das Acetanilid kommt derart fast nur in Berührung mit den überhitzten Dämpfen des Acetylchlorids. Mit der dann fortschreitenden Reaction verwandelt sich das Acetanilid bald in das tiefschmelzende und daher flüssig bleibende Diacetanilid und nach 3 bis 4 Stunden ist die Reaction beendigt.

Nach demselben Verfahren lassen sich auch beträchtlich grössere Mengen Acetanilid in Diacetanilid überführen, wenn man das Acetylchlorid zum gleichen Gewichte Acetanilid allmählich durch einen Tropftrichter zufließen und die Temperatur des Oelbades, in welches der Reactionskolben eintaucht, nie unter ca. 180° sinken lässt. Damit keine zu grosse Menge von Acetylchlorid von den Chlorwasserstoffströmen mitgerissen werde, wodurch viel Acetanilid unangegriffen bleiben würde, ist für sehr gute Rückflusskühlung zu sorgen. Durch Verjagen des Acetylchlorids aus dem Wasserbad und wiederholte Rectification des braun gefärbten Rohproducts im luftverdünnten Raume kann man das Diacetanilid rein und frei von Acetanilid gewinnen.

Die Eigenschaften des so dargestellten Diacetanilids stimmen völlig mit denen des Products aus Phenylsenfölen und Essigsäureanhydrid überein. Man gewinnt es als wasserhelles, unter 13 mm constant bei 145° siedendes Oel, das nach kurzer Zeit zu einer

schönen Krystallmasse erstarrt, die ausgepresst und aus Ligoïn umkrystallisirt bei 37—37.5° schmilzt. Aus 30 g Acetanilid werden mindestens 20 g Diacetanilid erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5.N(CO.CH_3)_2$

Procente: C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. » » 67.76, » 6.37, » 8.21, 7.86.

Die Siedepunkte des Diacetanilids unter verschiedenen Minderdrucken wie auch diejenigen des Acetanilids wurden bestimmt, woraus sich ergab, dass der Eintritt einer zweiten Acetylgruppe ins Acetanilid eine Siedepunktserniedrigung von 26—28° zur Folge hat.

Acetanilid.			Diacetanilid.		
Druck 11 mm; Siedep.	170°.		Druck 11 mm; Siedep.	142°.	
» 16 » »	178—179°.		» 16 » »	150—151°.	
» 30 » »	194—195°.		» 30 » »	166—167°.	
» 100 » »	226—227°.		» 100 » »	193—200°.	
» 760 » »	295°.		» 760 » »	nicht unzers.	

#### Dipropionanilid.

Druck 11 mm; Siedep. 155°.

» 16 » » 164.5—165°.

» 30 » » 178.5—179.5°.

Diacetanilid ist verhältnissmässig beständig und wird beim Erwärmen mit Wasser nicht sofort verseift. Zerfall in Anilin und Essigsäure tritt dagegen beim Erhitzen mit Alkalilauge ein und ist vollständig, wenn man mit wässriger Normalalkalilösung etwa 4 Std. im Einschmelzrohr auf 125° erhitzt. Bei quantitativer Ausführung, unter Zurücktitrirung des überschüssigen Kalis, wurden so 48.84 und 46.78 pCt.  $(CO.CH_3)_2$  gefunden, während auf das Doppelradical  $(CO.CH_3)_2$  im Molekül  $C_8H_5.N(CO.CH_3)_2$  sich 48.59 pCt. berechnen.

#### Paradiacettoluid und Orthodiacecttoluid.

25 g Paraacettoluid und 30 g Acetylchlorid wurden in einem Kolben zusammengebracht und unter Rückfluss in einem Oelbad bei 170—190° erhitzt. Auch hier entwich Salzsäure in Strömen und nach 3—4 Stunden war die Reaction beendet. Aus dem bräunlich gefärbten Product resultirte durch Rectification im Vacuum das Paradiacettoluid, wie das Product aus Paratolylsenföhl unter 12 mm bei 157° siedend. Vorläufig wurden nur die Siedetemperaturen für dieses Präparat festgestellt.

Paraacettoluid.			Paradiacettoluid.		
Druck 11 mm; Siedep.	181—182°.		Druck 11 mm; Siedep.	153.5—154.5°	
» 15 » »	187—188°.		» 15 » »	160—161°	
» 30 » »	205—206°.		» 30 » »	177.5—178.5°	
» 100 » »	238—238.5°.		» 100 » »	211.5—212°.	

Orthodiacettoluid wurde bisher nur durch Erhitzen gleicher Gewichte Orthoacettoluid und Acetylchlorid ganz in der obigen Weise dargestellt, und nach Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids durch Rectification unter vermindertem Druck gereinigt. Es bildete dann ein wasserhelles Oel, das unter 11 mm bei 145° siedete und bei Sommertemperatur flüssig blieb. Aus 30 g Acettoluid wurden in diesem Falle 25 g Diacettoluid gewonnen; bei Verarbeitung grösserer Mengen sind vermuthlich die Verluste noch geringer.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$

Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.21, » 7.05, » 7.66.

Beim Vergleich der Siedepunkte von Orthoacettoluid und Orthodiacettoluid ergaben sich für das letztere entsprechend tiefere Zahlen, ganz wie bereits in den oben angeführten Fällen.

Orthoacettoluid	Orthodiacettoluid
Druck 11 mm; Siedep. 172°.	Druck 11 mm; Siedep. 144—145°.
» 16 » » 178—178.5°.	» 16 » » 150—151°.
» 30 » » 194—195°.	» 30 » » 166—167°.
» 100 » » 226.5—227°.	» 100 » » 200.5—201°.

#### Dibenzanilid.

Beim 5—6stündigem Erhitzen von 20 g Benzuanilid mit 13 g Benzoylchlorid im Oelbad bei 200—210° und unter Rückfluss entweicht Salzsäuregas. Das Product, welches nach dem Erkalten eine harzige Masse bildet, wurde zur Entfernung des unveränderten Benzoylchlorids mit wenig verdünnter Natronlauge behandelt und sodann durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin gereinigt. Der Schmelzpunkt lag dann zunächst bei 157—157°, stieg jedoch durch wiederholte Krystallisation aus Benzol auf 160—161°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$

Procente: N 4.65.

Gef. » » 4.81.

In seinen Eigenschaften erwies sich das Dibenzanilid aus Benzanilid und Benzoylchlorid als identisch mit demjenigen aus Phenylsenföhl und Benzoësäureanhydrid. Immerhin gelingt die Einführung einer zweiten Benzoylgruppe mittelst Benzoylchlorid weit weniger leicht, wie das nach obigem für Einführung eines zweiten Acetyls durch Einwirkung von Acetylchlorid bei genügend hoher Temperatur der Fall ist.

Da Benzanilid (Schmp. 163°) und Dibenzanilid sich durch ihre Schmelztemperaturen kaum unterscheiden, und über die letztere Substanz so ausserordentlich widersprechende Angaben in der Literatur vorliegen, schien es zweckmässig, die Natur des Dibenzanilids noch durch quantitative Bestimmung der Benzoylgruppen zu controliren.

Hierzu wurde das Präparat aus Phenylsenföl und Benzoësäureanhydrid verwendet. Kocht man Dibenzanilid am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali, oder erhitzt man es mit wässrigem Kali etwa  $\frac{1}{4}$  Std. auf 120—125°, dann wird nur eine Benzoylgruppe herausgenommen, wie die Menge des verbrauchten Kalis zeigte (das noch vorhandene überschüssige Kali wurde durch Titration bestimmt). Beide Benzoylgruppen werden dagegen abgespalten, wenn man das Dibenzanilid 3—4 Stunden mit alkoholischem Kali unter Druck auf 125—130° erhitzt: gefunden 69.3 und 67.7 pCt. »Benzoyl«,  $(C_6H_5 \cdot CO)_2$ , während Dibenzanilid,  $(C_6H_5 \cdot CO)_2NC_6H_5$  69.76 pCt. Benzoyl enthält.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

### 533. Ed. Bourgeois und J. Dambmann: Ueber den festen Zustand einiger Aldoxime.

(Eingegangen am 26. November.)

In einer Mittheilung, deren Fortsetzung bisher durch anderweitige Obliegenheiten noch nicht gegeben werden konnte<sup>1)</sup>, wurde gezeigt, dass die Oxime leicht Schwefeldioxyd aufzunehmen im Stande sind und dabei in Imidosulfonsäuren übergehen.

Diese letzteren lassen sich, weil in den meisten Lösungsmitteln nur wenig oder nicht löslich, kaum weiter reinigen, sodass man darauf sehen muss, sie unmittelbar in einer möglichst reinen Form zu gewinnen. Der letztere Umstand veranlasste dazu, einige Oxime in vollständiger Reinheit darzustellen.

Hierbei machten wir einige nicht uninteressante Beobachtungen, worunter diejenige, dass mehrere von den Körpern, die bisher als Oele betrachtet wurden, feste und gut krystallisirende Substanzen sind.

Inzwischen haben schon andere Chemiker dieselbe Wahrnehmung gemacht und darüber auch bereits bei Gelegenheit berichtet.

Zunächst ist es Hr. Franchimont<sup>2)</sup> gegangen wie uns, indem derselbe ein käufliches Acetaldoxim durch Abkühlung leicht in Krystallen vom Schmp. 47° erhalten konnte. Ueber denselben Gegenstand berichteten bald darauf Dunstan und Dymond<sup>3)</sup>, indem sie sich bemühten, Unterschiede im chemischen Verhalten des festen und flüssigen Acetaldoxims und damit zugleich die Stereoisomerie der beiden Formen nachzuweisen. Wir nahmen deshalb Abstand von

1) F. Krafft und E. Bourgeois, diese Berichte 25, 472.

2) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 10, 236.

3) Journ. chem. Soc. 61, 470; Chem. News 65, 246 und 66, 34.