

21. A. Bistrzycki und F. Ulfers: Ueber Diacetanilid.

(Eingeg. am 29. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem wir vor etwa drei Jahren nachgewiesen ¹⁾ hatten, dass die Orthodiamine beim Behandeln mit Säureanhydriden unter gewöhnlichem Druck ganz glatt Diacylderivate liefern (nicht, wie man bis dahin annahm, Anhydroverbindungen), wendete sich unsere Aufmerksamkeit naturgemäss auch den diacylirten aromatischen Monaminen zu, von denen damals nur wenige bekannt waren, und für welche eine allgemeine Darstellungsmethode fehlte.

Die einfachste derartige Verbindung, das Diacetanilid, $C_6H_5N(CO \cdot CH_3)_2$, sollte nach A. W. Hofmann ²⁾ aus Phenylsenföhl und Essigsäure bei 130 bis 140°, nach Gumpert ³⁾ aus Anilin und Eisessig bei 130° entstehen.

Zunächst konnten wir feststellen, dass das nach der Vorschrift des letzteren Autors dargestellte Reactionsproduct, welches der Genannte zu analysiren unterlassen hatte, kein Diacet-, sondern reines Monoacetanilid ist, was sich sogleich aus einer Bestimmung seines Stickstoffgehaltes ergab:

Analyse: Ber. für C_8H_9NO .

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.95.

Die Formel des Diacetanilids, $C_{10}H_{11}NO_2$, verlangt dagegen 7.91 pCt. Stickstoff.

Dass auch Hofmann nur Mono-, nicht Diacetanilid unter den Händen gehabt hat, haben später Krafft und Karstens ⁴⁾ nachgewiesen.

Nun versuchten wir, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetanilid unter Druck zum Diacetanilid zu gelangen, mit Rücksicht auf die von Reverdin und de la Harpe ⁵⁾ geäusserte Vermuthung, dass bei zweistündigem Kochen von Anilin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Diacetanilid entstehe, weil dabei viel mehr Anhydrid verbraucht würde, als zur Bildung von Monoacetanilid erforderlich sei. Wir fanden zwar, dass das Acetanilid unter jenen Umständen verändert wurde, doch gelang es uns damals nicht, die entstehende Verbindung in reinem Zustande zu erhalten.

Aus diesem Grunde wurde zunächst die Diacetylirung bei substituirtten Anilinen versucht, da sie nach den wenigen von anderer Seite gemachten Beobachtungen bei diesen leichter zu verlaufen schien.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1876.

²⁾ Diese Berichte 3, 770.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F., 32, 294.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 460.

⁵⁾ Diese Berichte 22, 1006.

Gestützt auf die hierbei gesammelten Erfahrungen, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet wird, gelang uns — im April 1893 — auch die Darstellung des reinen Diacetanilids. Wir beabsichtigten, dieselbe nicht früher zu veröffentlichen, als bis wir das chemische Verhalten der gewonnenen Diacetylverbindungen eingehend untersucht hätten. Jedoch veranlassen uns die im vorletzten Hefte, No. 18, enthaltenen Mittheilungen von Percy Kay¹⁾, welcher das Diacetanilid auf anderen Wegen dargestellt hat, schon jetzt zur Publication.

Wir erhielten das Diacetanilid auf folgende Weise: Acetanilid (2 Mol.) wurde mit Essigsäureanhydrid (4 Mol.) im Rohr 8—10 Stunden auf 200—205° erhitzt. Die Bildung des Diacetylderivates erfolgt auch schon bei kürzerem und weniger starkem Erhitzen; doch lässt dann die Ausbeute zu wünschen übrig. Das erhaltene Reactionsproduct, eine schwach bräunliche Flüssigkeit, wird in einem 180° heissen Oelbade durch Abdestilliren von Essigsäure und Anhydrid befreit. Der hinterbleibende dickflüssige Destillationsrückstand wird in seinem 4- bis 5fachen Volum Benzol gelöst und die Lösung durch Kochen mit Blutkohle entfärbt. Aus der filtrirten Lösung wird durch Destillation im Wasserbade das Benzol entfernt und der Rückstand in einer Kältemischung stark abgekühlt. Dabei erstarrt die Masse fast völlig, wird scharf abgesaugt, mit kaltem Ligroïn sehr wenig ausgewaschen und abgepresst. Der Presskuchen enthält ausser sehr viel Diacetanilid noch etwas Monoacetanilid. Zur Entfernung des letzteren wird er mit viel Ligroïn bei 30—35° digerirt. Dabei geht alles Diacetanilid und nur sehr wenig der Monoacetverbindung in Lösung. Beim Abkühlen derselben auf Zimmertemperatur scheidet sich das Acetanilid nach eintägigem Stehen fast völlig ab. Aus dem Filtrat davon wird das Ligroïn im Wasserbade abdestillirt und das hinterbleibende Diacetanilid in 30—35° warmem Ligroïn gelöst, aus dem es durch starkes Abkühlen farblos und in grossen Tafeln krystallisirt erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$.

Procente: C 67.80, H 6.21, N 7.91.

Gef. » » 67.63, » 6.41, » 8.42.

Die Ausbeute kann bei Verarbeitung der Mutterlaugen bis auf etwa 90 pCt. der theoretischen gesteigert werden.

Die Angaben Kay's über den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des Diacetanilids decken sich vollkommen mit unseren Beobachtungen. Nach einstündigem Kochen einer wässrigen $\frac{1}{100}$ -Normallösung von Diacetanilid erwiesen sich (im Mittel von 5 Versuchen) etwa 53 pCt. der Diacetylverbindung in Monoacetanilid und Essigsäure gespalten, was durch Titration der letzteren ermittelt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2848 und 2853.

Von ganz besonderem Interesse musste, mit Rücksicht auf die antipyretischen Wirkungen des Monoacetanilids (Antifebrin), die Prüfung des Diacetanilids auf seine physiologischen Eigenschaften erscheinen. Auf unsere Bitte hatte die Direction der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld die Güte, den Vorsteher ihres physiologischen Laboratoriums, Hrn. Dr. med. Hildebrandt, zur Prüfung des Diacetanilids in jener Hinsicht zu veranlassen, wofür wir ihr zu lebhaftem Danke verpflichtet sind. Hr. Hildebrandt theilt uns darüber Folgendes mit:

»Das Diacetanilid wurde in seiner Wirkung mit dem Acetanilid verglichen. Hierbei zeigte sich, dass weder in der Intensität der Wirkung noch in der Dauer, noch endlich in der Art der Wirkung beider Substanzen ein Unterschied besteht. Die Giftigkeit des Diacetanilids war die gleiche wie die des Acetanilids, d. h. gleich hohe Dosen beider Producte töteten Thiere in gleicher Zeit und unter gleich schweren Erscheinungen.«

Irgend ein Vortheil des Diacetanilids gegenüber dem Antifebrin in therapeutischer Hinsicht war daher nicht zu erwarten.

Weitere Mittheilungen über diacylirte aromatische Monamine werden folgen.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

22. F. Ulfers und A. von Janson: Diacetylderivate einiger Amine der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 29. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Bildung diacylirter, aromatischer Monamine ist bisher nur ganz vereinzelt beobachtet worden¹⁾. Eine allgemeine Darstellungsweise derselben war nicht bekannt. Vorliegende Arbeit bezweckte, den Grund ihres ausnahmsweisen Auftretens für eines der diacylirbaren Amine, das Tribromanilin, ausfindig zu machen.

Tribromanilin kann nach Remmers leicht diacetyliert werden durch siedendes Essigsäureanhydrid. Da Anilin unter gleichen Um-

¹⁾ Remmers, Diacetyltribromanilin und Nitrotribromanilin, diese Berichte 7, 350 und 351. Bedson, Diacetylanthransäure, Journ. of the chem. Society 37, 752. Seelig, Tetraacetyl-trichlortolylendiamin, diese Berichte 18, 423. Lellmann u. Remy, Diacetyl *p*- u. *o*-Nitro- α -naphtylamin, diese Berichte 19, 806. Gerber, Tetraacetyl-*o*-tolidin, diese Berichte 21, 747. Goldmann, Diacetylmesoanthramin, diese Berichte 23, 2525. Mellin, Oktacetyltetraamidotriphenylbenzol, diese Berichte 23, 2535. Wallach, Diacetyl-Xylidin u. Nitroxylidin, Ann. d. Chem. 258, 331 u. 333 (desgl. Ahrens, Ann. d. Chem. 271, 16). Abegg, Diacetylchryslamin, diese Berichte 24, 951.