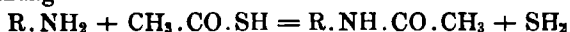


126. Br. Pawlewski: Neue Methode der Acetylierung von Amidverbindungen.

(Eingegangen am 31. März.)

Die bei der Acetylierung von organischen Verbindungen oft ange-
troffenen Schwierigkeiten, wie auch die oft beobachtete Thatsache,
dass schwerere, mehr passive Gruppen sich leichter abspalten aus
der gegebenen Verbindung als leichtere Gruppen, haben mich zur
Benutzung der Thioessigsäure zur Acetylierung bewogen. Die Ent-
wicklung von Schwefelwasserstoff bei dieser Reaction anstatt Wasser,
wie bei der Acetylierung mittels Essigsäure oder Essigsäureanhydrid,
liess voraussetzen, dass die Reaction in diesem Falle bedeutend
günstiger verlaufen wird — was auch wirklich der Fall ist. Hierbei
erhielt ich unverhofft gute Resultate: die Reaction verläuft leicht, fast
momentan; man erhält fast reine Producte und die Ausbeuten sind
der Gleichung



gemäss fast theoretische.

Ausser bei qualitativen Proben z. B. mit *p*-Toluidin, *o*-Anisidin,
m-Xylidin, β -Naphtylamin fand ich die obige Acetylierungsmethode in
folgenden Fällen bestätigt:

1. Acetanilid, $C_6H_5.NH.C_2H_5O$, erhält man bei der Ein-
wirkung von Essigsäure ziemlich schwer; man muss hierbei einen
grossen Ueberschuss von Essigsäure anwenden und die Körper im
Sieden durch 1—2 Tage erhalten. Das Reactionsproduct ist ziemlich
stark verunreinigt. Die Thioessigsäure wirkt auf Anilin allsogleich
ein, — nach dem Zusammenbringen beider Flüssigkeiten erwärmt sich
die Masse, es entweicht reichlich Schwefelwasserstoff und alsbald er-
starrt Alles zu einer weissen krystallinischen Masse. Das zweimal
aus Alkohol umkrystallisirte Reactionsproduct stellt sich als weisse
seidenglänzende Blättchen dar, die bei 115—116° schmelzen und einen
chemisch reinen Körper vorstellen.

Ber. C 71.11, H 6.66.

Gef. » 70.87, » 6.85.

Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt des Acetanilids
von 112—113° ist zu niedrig bestimmt.

2. Nitro-*m*-Acetanilid, $m-NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_5O$. Metanitra-
nilin wurde mit Thioessigsäure übergossen, bis zur Lösung des Nitra-
nilins und zur Aufwallung der Masse erhitzt. Aus der noch heissen
Flüssigkeit schlägt Wasser einen weissen Körper in mehr als 95 pCt.
der theoretischen Ausbeute nieder. Nach zweimaligem Umkrystallisiren
aus Alkohol schmilzt dieser Körper bei 154—156°.

Ber. C 53.33, H 4.44.

Gef. » 52.93, » 4.52.

Meyer und Stüber¹⁾ beschreiben Nitro-*m*-acetanilid als »hellgelbe Blättchen« mit dem Schmelzpunkt 141—143°, und Meldola und Salmon²⁾ geben den Schmelzpunkt mit 150—150.5°. Diese beiden Angaben sind ungenau.

3. Methylacetanilid, $C_6H_5.N(CH_3).C_2H_3O$. Beim Zusammenbringen der auf einander wirkenden Körper erwärmt sich die Masse und wallt auf. Das mit Wasser niedergeschlagene Reactionsproduct stellt anfangs einen öligen Körper dar, der jedoch mit der Zeit in Gestalt von farblosen prismatischen Säulen krystallisirt. Dieser Körper ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, aus dem er sehr schön krystallisirt, was bei der Darstellung dieses Körpers zu berücksichtigen ist. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man prismatische, farblose, 4—6 cm lange Säulen, welche bei 102—104° schmelzen.

Ber. C 72.48, H 7.38.

Gef. » 72.18, » 7.27.

4. *ab*-Acetphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.C_2H_3O$, kann nach E. Fischer³⁾ mittels Essigsäure durch »mehrstündiges Kochen der Base mit dem dreifachen Gewicht von Eisessig« erhalten werden. Mit Thioessigsäure entsteht es sogleich, und das Product ist mit harzigen Substanzen nicht verunreinigt; schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man einen reinen, bei 128—130° schmelzenden Körper.

Ber. C 64.00, H 6.66.

Gef. » 63.79, » 6.83.

5. Diacetbenzidin, $(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$, erhält man bei Anwendung von Essigsäure ziemlich schwer; man muss einen bedeutenden Ueberschuss von Essigsäure benutzen und ziemlich lange erwärmen. Bei der Anwendung von Thioessigsäure in wenig grösserem Ueberschuss über die theoretische Menge entsteht momentan ein weisser Körper in theoretischer Ausbeute. Der mehrmals mit Alkohol und Essigsäure ausgekochte Körper sintert bei 317—320°, ohne deutlich zu schmelzen. Nach H. Schmidt und G. Schultz⁴⁾ schmilzt das aus Eisessig auskrystallisirte Diacetbenzidin bei 317°. Dieser Körper verbrennt bei der gewöhnlichen Verbrennungsmethode schwer und giebt folgende Resultate:

Ber. C 71.64, H 5.96.

Gef. » 70.85, 70.92, » 6.22, 6.68.

J. Strakosch⁵⁾ erhielt bei der Verbrennung von Diacetbenzidin einen noch kleineren Procentgehalt von Kohlenstoff (70.63 und 70.54),

¹⁾ Ann. d. Chem. 165, 183.

²⁾ Journ. chem. Soc. 53, 778.

³⁾ Ann. d. Chem. 190, 130.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 207, 332.

⁵⁾ Diese Berichte 5, 236.

wobei er unrichtig die theoretische Menge des Kohlenstoffs in Diacetbenzidin auf 70.9 pCt. berechnet hat. Schmidt und Schultz geben keine Analysenresultate von Diacetbenzidin an.

Da Monoacetbenzidin bei 199° schmilzt und nach den noch vor einigen Jahren in meinem Laboratorium von Hrn. Józef Tuleja ausgeführten Untersuchungen Triacetbenzidin bei $215-216^{\circ}$ und auch Tetracetbenzidin bei 176° schmilzt, kann man nicht annehmen, dass das von mir erhaltene Product mit fremden verunreinigt wäre. Den zu geringen Kohlenstoffgehalt, welchen man bei der Verbrennung erhielt, kann man also nicht anders erklären, als dadurch, dass der Körper sehr schwer verbrennt.

6. Acetantranilsäure, o - $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Die Antranilsäure wird durch Essigsäure fast gar nicht acetylirt, jedoch sehr leicht mittels Thioessigsäure. Nach dem Uebergiessen der Antranilsäure mit Thioessigsäure erwärmt sich die Masse, wallt auf und erstarrt plötzlich zu einer weissen, ziemlich reinen Masse. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Blättchen, welche bei $184-186^{\circ}$ schmelzen.

Ber. C 60.33, H 5.02.

Gef. » 60.27, » 5.37.

Die Acetylirung von anderen Verbindungen mittels Thioessigsäure beabsichtige ich weiter zu führen.

Lemberg, März 1898.

Chem.-technisches Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.

127. O. Hesse: Ueber Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 4. April.)

Kurze Zeit nach Einsendung meiner gleichbenannten, in diesen Berichten 30, 1893, enthaltenen Mittheilung war es mir möglich, grössere Mengen der geographischen Flechte zu sammeln und so meine vordem ausgesprochene Vermuthung über Rhizocarpsäure¹⁾ näher zu prüfen. Die bezüglichliche Untersuchung ergab nun nicht die vermuthete Formel, $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_9$, für diese Substanz, aber auch nicht die von Zopf²⁾ dafür aufgestellte Formel, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, (oder $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6$), sondern $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{O}_7$. Auch ist diese Substanz keine ausgesprochene Säure und lässt sich daher leicht von zwei wirklichen Säuren, der Parellsäure und Rhizonsäure, von welchen sie in Rhizocarpon geographicum f. contiguum begleitet wird, auf chemischem Wege trennen,

¹⁾ Diese Berichte 30, 363. ²⁾ Ann. d. Chem. 284, 116.