

58. Joh. Pinnow: Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässriger Lösung.

[Aus dem chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 18. Januar.)

Menschutkin¹⁾ zeigte, dass Essigsäureanhydrid und Wasser sich nicht plötzlich zu Essigsäure vereinigen, sondern dass die Reaction je nach den beiderseitigen Mengenverhältnissen und der Temperatur mehr oder weniger Zeit erfordert. Daher konnte Hinsberg²⁾ das Essigsäureanhydrid zur Acetylierung aromatischer Basen in wässriger Lösung oder Suspension verwenden. Es ist indessen, wie nachstehende Versuche beweisen, nicht nöthig, nach Hinsberg's Vorschrift unter Eiskühlung zu arbeiten und das Anderthalbfache bis Doppelte der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid zu nehmen; auch die Isolirung der freien Basen lässt sich umgehen, wofern man der Lösung des Chlorhydrates die zur Bindung der Salzsäure nöthige Menge Natriumacetat beimischt. Soll beispielsweise das mit Zinn und Salzsäure erhaltene Reductionsproduct eines Nitrokörpers in sein Acetyl-derivat übergeführt werden, so wird die vom Zinn befreite Lösung bis auf einen kleinen Rest eingedampft, mit Soda neutralisirt, eine gesättigte Natriumacetatlösung in berechneter Menge und gleich darauf unter gutem Schütteln der Lösung Essigsäureanhydrid zugegeben. Der Neutralitätspunkt lässt sich gewöhnlich an einem Farbenumschlag der durch Spuren von Oxydationsproducten gefärbten Flüssigkeit erkennen. Für die Berechnung des Natriumacetats möge angenommen werden, dass 85 pCt. der nach der Theorie erhältlichen Menge Chlorhydrat sich in Lösung finden. Asymmetrische Triamine der Benzolreihe binden nur 2 Moleküle Salzsäure³⁾ und benöthigen nur 2 Moleküle Acetat. Essigsäureanhydrid hatte ich bisher auf jede primäre oder secundäre Amidogruppe ein Molekül, vermehrt um höchstens 5 pCt. der theoretischen Menge, zugefügt, obschon für Triamine 2 Moleküle zu genügen scheinen. Denn nach den seitherigen Erfahrungen mit Polyaminen der Benzolreihe, welche eingehend erst in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden sollen, werden nicht alle Gruppen acetylirt, sobald zwei derselben benachbart sind. Der Verwendbarkeit der Methode zur Isolirung und Charakterisirung solcher Polyamine, welche zumal in unreinem Zustande sehr zur Oxydation neigen, würde dadurch kein Abbruch gethan.

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 21, 192.

²⁾ Diese Berichte 23, 2962.

³⁾ Hinsberg, diese Berichte 19, 1253. Joh. Pinnow u. M. Wegner, diese Berichte 30, 1112.

Die Ausbeuten sind befriedigend. Aus 28.6 g α -Dinitrodimethylanilin wurden gelegentlich des ersten Versuches dieser Art 20.6 g gereinigtes α -Diacetyldiamidodimethylanilin erhalten, während frühere Versuche, bei denen das Diamidodimethylanilin in Aether aufgenommen und in vacuo fractionirt werden musste, aus der gleichen Menge nur bis 9.3 g geliefert hatten.

Basen, welche in der theoretischen Menge verdünnter Essigsäure sich nicht lösen, wie Methyltoluidin, müssen bei der Acetylirung in der Suspension kräftig geschüttelt oder in concentrirter Säure gelöst werden. Die Methode eignet sich auch zur Darstellung des α -Acetnaphtalids, welches beim Kochen von α -Naphtylamin mit Essigsäureanhydrid nur verunreinigt durch Diacetnaphtalid erhalten wird. 1 g Naphtylamin wurde in 5.5 ccm Essigsäure von 50 pCt. gelöst und mit 1 g Essigsäureanhydrid versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich nach wenigen Sekunden und erstarrte zu einem Brei von Acetnaphtalid. Es wurden 1.27 g = 98 pCt. der Theorie nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 158—159° (unc.), nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 158—158.6°, nach dem (verlustreichen) Umkrystallisiren aus Methylalkohol-Benzol bei 159—159.6°, während Biedermann und Andreoni¹⁾ 159° angeben. Das α -Acetnaphtalid wurde also gleich in reinem Zustande erhalten, trotz des Ueberschusses an Anhydrid.

Um die Ausnutzung des Essigsäureanhydrids zu bestimmen, wurde eine essigsäure Anilinlösung von 1 pCt. unter Verwendung von Lakmus als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -norm. Alkali titirt. Lauge wurde so lange hinzugefügt, bis die Farbe in Blau umgeschlagen war, was mittels einer Vergleichsflüssigkeit sich feststellen liess. Dann wurde ein mit einer bekannten Menge Essigsäureanhydrid gefülltes Kügelchen unter einer bestimmten Zahl ccm der Anilinlösung zertrümmert, das Ganze schnell durchgemischt und von Neuem der Essigsäuregehalt in 10 ccm Flüssigkeit titirt. Schied sich Acetanilid aus, so musste vor dem Abmessen dieser 10 ccm durch ein trocknes Filter filtrirt werden. Zur Berechnung seien die Anzahl ccm Lauge, welche das auf 10 ccm Anilinlösung entfallende Anhydrid verbrauchen würde, wenn kein Acetanilid entstände, mit 2a, die ccm, welche zur Absättigung der ursprünglich in 10 ccm Lösung befindlichen Essigsäure nöthig waren, mit b, die nach der Acetylirung von 10 ccm Lösung verbrauchten mit c bezeichnet. Der letzte Werth setzt sich zusammen aus b, a (weil 1 Mol. Essigsäure nach der Gleichung $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ entstehen muss) und der Menge Essigsäure, welche dem nicht aus-

¹⁾ Diese Berichte 6, 342.

genutzten Anhydrid entspricht. Berechnet wurden die Procente Ausnutzung nach der Formel

$$\frac{(2a + b - c) 100}{a}$$

Bei den Versuchen mit Anilinacetat wurde stets ein Ueberschuss desselben verwandt. Die Volumzunahme durch das beigemischte Anhydrid wurde vernachlässigt, weil diese ohne Einfluss auf das Ergebniss der Versuche, die vollständige Ausnutzung des Anhydrids, ist.

Temp.	10 ccm Anilinlösung = $\frac{1}{10}$ -n.KOH	Angewandte ccm Anilin- lösung	Anhydrid in g	c	Ausnutzung
20°	13.5	35	0.1796	18.55	99.6 pCt.
20°	13.5	30	0.2787	22.65	99.5 »
40°	14.7	25	0.2381	24.2	98.4 »
50°	14.7	25	0.2319	23.7	101 »

Zum zweiten Versuche waren statt 30 ccm 30 g Anilinlösung genommen und in diesen 9 g Kochsalz gelöst worden; zur zweiten Titration dienten dementsprechend 13 g Flüssigkeit. Der Versuch sollte darthun, dass Sättigung der Lösung mit Kochsalz, womit man für gewöhnlich zu rechnen haben wird, die Acetylierung ebensowenig beeinflusst, wie erhebliche Steigerung der Temperatur.

Im Anschluss hieran sei noch auf die überraschende Erscheinung verwiesen, dass Anilinchlorhydrat acetyliert wird — also unter Freiwerden von Salzsäure — und selbst ein erheblicher Ueberschuss von dieser die Acetylierung nicht gänzlich verhindert. Die Ausnutzung des Essigsäureanhydrids ist in diesem Falle abhängig von seinem Verhältnisse zum Anilin, ferner von einem etwaigen Ueberschuss an Salzsäure, aber — nach den seitherigen Versuchen — nicht von der Concentration der Anilinchlorhydratlösung.

Es wurden 5.58 g Anilinchlorhydrat zu 100 ccm gelöst und von dieser Lösung, gemäss den Angaben nachstehender Tabelle, Theile mit Wasser oder mit Wasser und einer Salzsäure, welche in Bezug auf diese gleich concentrirt war wie die Anilinchlorhydratlösung, oder mit Salzsäure allein verdünnt. Die Versuche wurden sämmtlich bei 15—20° ausgeführt. Nach Zugabe des Anhydrids blieb die Flüssigkeit im bedeckten Gefäss 1—2 Stunden vor der zweiten Titration stehen.

Da die Mengen Anhydrid im Vergleich zu den Versuchen mit Anilinacetat grösser gewählt wurden, fällt die durch das Anhydrid bewirkte Volumvermehrung in's Gewicht und muss bei Berechnung

der Ausnutzung berücksichtigt werden, will man vergleichbare Werthe erhalten. Die obige Formel wird daher ersetzt durch den Ausdruck $\frac{(2a' + b' - c') \cdot 100}{a'}$. In diesem bedeuten $2a'$ und b' die Anzahl ccm

$\frac{1}{10}$ -normal Lauge, welche zur Neutralisation der Gesamtmenge Essigsäure bezw. Salzsäure nöthig wären, ebenso c' die nach der Acetylierung von 10 ccm Flüssigkeit verbrauchte Lauge, umgerechnet auf das ganze Volumen. Die letzte Zahl wird gefunden nach der Gleichung

$c' = \frac{(d + g/1.07) \cdot c}{10}$. c sind wieder die zur Neutralisation von 10 ccm

Lösung dienenden ccm Lauge, d die angewandten ccm Chlorhydratlösung, g das Essigsäureanhydrid in g ausgedrückt. Welche Verschiebung das Vernachlässigen der Volumvermehrung verursachen würde, lehrt ein Vergleich der corrigirten und uncorrigirten Resultate bei Versuch 2, 3 und 4. Statt 25.3, 18.4 und 14.5 pCt. würden gefunden werden 29, 23 und 20.1 pCt.

10 ccm Lösung = ccm $\frac{1}{10}$ KOH (b)	Anilingehalt in pCt. ¹⁾	Mol. Anilin: Mol. HCl	Ange- wandte ccm Lösung	Essig- säure- anhydrid in g	10 ccm Lösung = ccm $\frac{1}{10}$ KOH (c)	Ange- wandte Mol. Anhy- drid auf 1 Mol. Anilin	Ausge- nutztes Anhy- drid in pCt.
10.9	1	1:1	35	0.2742	20.5	0.715	73
21.8	1	1:2	25	0.2244	36.85	0.819	25.3
32.75	1	1:3	35	0.2946	47.35	0.767	18.4
43.5	1	1:4	35	0.3197	59.6	0.833	14.5
21.9	2	1:1	25	0.2896	37.05	0.518	63.1
10.9	1	1:1	14.4	0.1596	26.95	0.996	49.7
21.75	2	1:1	18.17	0.2020	36.3	0.501	63
21.65	1	1:2	15.07	0.3771	63.8	2.25	22.2
10.9	1	1:1	14.83	0.1649	27.1	1.0	48.7
21.9	2	1:1	11.33	0.2532	53.45	1.0	50.8
21.7	1	1:2	30.93	0.3364	40.1	0.983	23.7

¹⁾ Der Anilingehalt ist in abgerundeten Zahlen angegeben. Nach den Titrationen lauten die genauen Werthe 1.01 und 2.01 bezw. 2.03 pCt.