

Auch durch Kochen der fein gepulverten Substanz mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man in fast quantitativer Ausbeute Benzidin, dessen Schmelzpunkt wir übereinstimmend mit der Angabe von V. Merz und H. Strasser¹⁾ bei 127—128° finden.

218. Otto Stillich: Die Rolle der Schwefelsäure bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule in Berlin]

(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Seit Franchimont²⁾ weiss man, dass concentrirte Schwefelsäure ausserordentlich begünstigend auf den Verlauf einer Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid einwirkt. Derselbe Forscher zeigte in einer späteren Arbeit³⁾, dass sich Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zu Sulfoessigsäure umsetzen. Jedoch nahm er an, dass der Bildung derselben jene einer Acetylschwefelsäure vorausgehen müsse, ohne einen Beweis erbringen zu können.

Die gleiche Vermuthung haben auch Andere, wie Joh. Thiele⁴⁾, Zd. H. Skraup⁵⁾, ausgesprochen.

Es ist mir nun gelungen, einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung zu erbringen.

Ich fand, wie ich bereits veröffentlichte⁶⁾, bei der Acetylierung der Nitroamidobenzyl-*p*-nitranilins mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, je nach den Mengenverhältnissen, zwei Verbindungen, von denen die eine sich bei 213°, die andere bei 268° zersetzte; beide wurden als essigsulfosaures Salz des 3-(*N*)-*p*-Nitrophenyl-2-methyl-6-nitro-3,4-dihydrochinazolins beschrieben, da sie bei der Spaltung mit Ammoniak diese Base geben.

Schon damals hielt ich es für wahrscheinlich, dass die niedriger schmelzende Verbindung ein acetylschwefelsaures Salz des Dihydrochinazolinderivates ist, da mit verdünntem Alkali Essigsäure und Schwefelsäure entstehen.

Dies hat sich bestätigt, ebenso, dass das andere Product ein sulfosaures Salz ist.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 186 [1899].

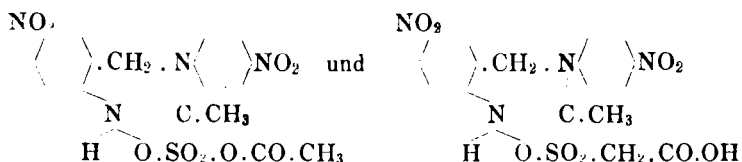
²⁾ Diese Berichte 12, 1941 [1879]. — Compt. rend. 89, 711 [1879].

³⁾ Compt. rend. 92, 1054 [1881]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 311, 341 [1900].

⁵⁾ Monatsh. für Chem. 19, 458 [1898].

⁶⁾ Diese Berichte 36, 3115 [1903].

Die beiden Körper erhalten demnach folgende Constitution:



Es ist dies der erste Fall, dass ein Salz der Acetylschwefelsäure isolirt werden konnte. Die freie Säure soll nach A. Oppenheim¹⁾ als ein gelbes Oel zurückbleiben, wenn man das Reactionsgemisch von Acetylchlorid und concentrirter Schwefelsäure destillirt.

Mit Hülfe des Dihydrochinazolinderivats versuchte ich, die freie Säure als Salz herauszuholen.

Die erhaltenen Körper wurden qualitativ auf Sulfoessigsäure untersucht durch Zusatz von Ammoniak, Filtration, Ansäuern und Versetzen des Filtrats mit Baryumchlorid, Ammoniak und einem grossen Ueberschuss von Alkohol; eine sofort entstehende Trübung zeigt sulfoessigsäures Baryum an. Acetylschwefelsäures Salz kann man durch Behandeln mit Wasserdampf und Untersuchung des Destillats auf Essigsäure nachweisen.

Es ist mir in keinem Falle gelungen, ein Acetylsulfat oder Sulfoacetat zu erhalten. Daher erscheint es mir sehr wahrscheinlich, dass die Reaction garnicht in dem von Oppenheim angenommenen Sinne verläuft:



Das zurückbleibende gelbe Oel scheint grosse Mengen von freier Schwefelsäure zu enthalten, denn beim Zusatz von absolutem Alkohol erhielt ich fast immer eine krystallinische Verbindung, deren Beschreibung ich hier gleich einflechten will, es ist das äthylschwefelsäure Salz des Dihydrochinazolinderivates.

1.5 g der getrockneten, gepulverten Base werden mit 30 g Acetylchlorid versetzt, zum Sieden erwärmt und 15 g concentrirter Schwefelsäure allmählich zugegeben. Die Base löst sich beim Abdampfen des Acetylchlorids über kleiner Flamme vollkommen. Steigt die Temperatur auf 80°, so hört man mit dem Erwärmen auf. Mit absolutem Alkohol vorsichtig versetzt, krystallisiren schiefwinklige, schwach gelbe Prismen aus. Im gewöhnlichen Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, sintert der Körper bei 252° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 257–259°.

0.1504 g Sbst.: 0.2580 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1197 g Sbst.: 13.70 ccm N (18°, 748.2 mm). — 0.2313 g Sbst.: 0.1217 g BaSO₄.

C₁₅H₁₂N₄O₄.C₂H₆O₄S. Ber. C 46.57, H 4.11, N 12.78, S 7.31.

Gef. » 46.79, » 4.29, » 13.22, » 7.24.

¹⁾ Diese Berichte 3, 735 [1870].

Bei der Behandlung mit Wasserdampf geht Alkohol über. Die Verbindung verhält sich ganz analog den bereits beschriebenen Salzen der Base.

Dass der bei 268° sich zersetzende Körper ein Salz der Sulfoessigsäure ist, wird durch die Abspaltung derselben und Isolirung als Baryumsalz bewiesen.

Man versetzt das getrocknete Salz mit verdünntem Ammoniak, filtrirt und fällt mit Baryumchlorid und Alkohol weisse Flocken aus, die sehr bald krystallinisch werden.

Nach dem Lösen in Wasser und Versetzen mit Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation scheidet sich eine blättrige Masse aus, die bei sehr gründlicher Verbrennung Zahlen giebt, die dem sulfoessigsäurem Baryum entsprechen.

0.2927 g Sbst.: 0.0893 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.2138 g Sbst.: 0.1697 g Ba SO₄.

C₂H₂O₅SBa + H₂O. Ber. C 8.18, H 1.36, Ba 46.83.

Gef. » 8.32, » 1.66, » 46.72.

Beim Erhitzen im Naphtalinbade auf 200° geht 1 Mol. H₂O weg.

Ich habe das Baryumsulfoacetat noch nach anderen Methoden dargestellt und die erhaltenen Producte mit einander verglichen. So wurde es aus der Isäthionsäure durch Oxydation mittels Chromsäure durch Friedrich Carl¹⁾, ferner aus Natriumsulfit und Monochloressigsäure nach Collmann²⁾ gewonnen.

Ich konnte keinen wesentlichen Unterschied von dem oben analysirten Salz finden, wohl aber möchte ich eine Eigenschaft hervorheben, welche in der Literatur nicht angegeben ist.

Es ist das Auftreten von grossen Mengen von Schwefelwasserstoff, wenn man in einem Metallbade von ca. 350° Temp. erhitzt; gleichzeitig entwickelt sich Kohlensäure und ein lauchartig riechendes Gas, dessen Natur aufzuklären, nicht uninteressant sein dürfte. Zurückbleibt schliesslich nach längerem Erhitzen ein mausegraues Pulver, welches aus Baryumcarbonat besteht, vermengt mit wenig Kohle und etwas schwefelhaltigen Producten.

Aus dem oben analysirten Baryumsulfoacetat wurde durch Ueberführung in das Bleisalz und Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff die freie Sulfoessigsäure isolirt.

Das Bleisalz wurde zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Säure im Vacuum tritt fast immer eine schwache Trübung ein, die offenbar von Schwefel herrührt. Auf Zusatz von Thierkohle erhält man eine wasserklare Flüssigkeit. Das zurückbleibende Oel erstarrt über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd im Vacuumexsiccator sehr bald strahlig-krystallinisch. Die gut getrocknete Säure schmilzt, vorher ein wenig sinternd, bei 84–86° und zersetzt sich, bis fast zuletzt un-gefärbt bleibend, bei ca. 245°. Die Schmelzpunktsbestimmung führt man im

1) Diese Berichte 14, 63 [1881].

2) Ann. d. Chem. 148, 109.

zugeschmolzenem Röhrchen aus, weil die Säure so hygroskopisch ist, dass man sonst den Beginn des Schmelzens nicht genau feststellen kann.

Die Höhe der Schmelztemperatur weicht von den Angaben in der Literatur stark ab:

Der Entdecker Melsens¹⁾ fand 62°, Franchimont²⁾ 75°.

Die erhaltene Sulfoessigsäure ist offenbar sehr rein. Ein gleiches Product konnte ich auch aus dem Reaktionsgemisch von Monochlor-essigsäure und Natrium. Ich habe es nach einem von mir ausgearbeiteten Verfahren isoliren, das ich demnächst veröffentlichen werde.

Somit ist bewiesen, dass die bei 268° sich zersetzende Verbindung das sulfoessigsäure Salz des Dihydrochinazolinderivates ist.

Bringt man demnach Essigsäureanhydrid und concentrirte Schwefelsäure zusammen, so bildet sich zunächst Acetylschwefelsäure, welche sich bei höherer Temperatur unter dem Einfluss des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der entstandenen Essigsäure in Sulfoessigsäure umlagert.

Dies kann man sehr schön an der analogen Reaction des Sulfats der Base zeigen. Lässt man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit — eine Probe musste ich zwei Wochen digeriren — mit Essigsäureanhydrid stehen, oder kocht mit diesem Solvens auf, so entsteht acetylschwefelsaures Salz, während bei etwas längerem Sieden dieses in sulfoessigsäures Salz übergeht. Letztere Reaction tritt auch mit Eisessig ein, der jedoch nicht auf das Sulfat einzuwirken vermag.

Andererseits geht das Acetylsulfat beim Erhitzen auf 100° oder beim längerem Liegen in Folge der Luftfeuchtigkeit sehr allmählich unter Abspaltung von Essigsäure in das Sulfat über. Zwei Präparate, die 1½ Jahre aufbewahrt wurden, hatten sich in dieses verwandelt.

Mit Hülfe der Base kann man den Einfluss der Temperatur auf die Bildung der Acetylschwefelsäure und der Sulfoessigsäure feststellen.

Bei zwei bereits früher beschriebenen Versuchen, bei welchen 0.2 g der Base, in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt wurden, fand ich eine oberhalb 250° sich zersetzende Verbindung, welche ich irrthümlicher Weise für das sulfoessigsäure Salz ansah; es war das Sulfat der Base.

Diese beiden Versuche waren nicht exact genug, da die Schwefelsäure, zu einer Lösung der Base zugefügt, durch dieselbe zum Theil sofort als Sulfat gebunden wird, ehe die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid erfolgen kann.

Daher wurde folgendermaassen verfahren:

¹⁾ Ann. d. Chem. 52, 276 [1844].

²⁾ Rec. trav. chim. des Pays-Bas 7, 25 [1888].

2 ccm Anhydrid wurden bei 15° tropfenweise mit 95-proc. Schwefelsäure — event. unter Kühlung bei Temperaturen unter 15° — versetzt, so, dass vom Zusatz des ersten Tropfens an bis zur Erreichung einer bestimmten Temperatur $\frac{1}{2}$ Minute verfloss. Nach eine Minute langem Erwärmen kühlte man sofort auf 15° ab, und goss dieses Gemisch zu einer kalt hergestellten Lösung von 0.2 g der Base.

Es fällt in der Regel sofort eine Krystallmasse aus, von der eine Probe mit der Mutterlauge auf Thon gegossen und mit absoluten Alkohol einmal ausgewaschen wurde, um den Schmelzpunkt zu bestimmen. An diesem, so wie an den früher beschriebenen charakteristischen Blättchen erkennt man das Acetylsulfat. Die Sulfoessigsäure wurde nach der oben angegebenen Methode nachgewiesen.

Es zeigte sich, dass bei Anwendung von 3 Tropfen Schwefelsäure von —10° bis 60° Acetylsulfat, verunreinigt durch etwas Sulfat, entsteht. Bei 70° beginnt sich Sulfoessigsäure zu bilden, von 80° an wurde sie allein erhalten. Ihre Bildung ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zeit abhängig; so tritt sie schon bei 60° auf, wenn man 5 Minuten lang erwärmt, während bei 2 Min. nur Acetylsulfat entsteht. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Bildung von Sulfoessigsäure mit Hülfe des Baryumsalzes nachweisen, wenn man einen Tag lang stehen lässt.

Mit der Menge der Schwefelsäure wächst die Dauer der Ueberführung der Acetylschwefelsäure in die Sulfoessigsäure ausserordentlich. Man kann dies feststellen, wenn man ungefähr den Zeitpunkt bestimmt, an welchem die Schwefelsäure durch Baryumchlorid nicht mehr nachweisbar ist.

Bei einer Versuchstemperatur von 60° erfordern 1 Tropfen mit 2 ccm Anhydrid vermischt: 3 Min., 2 Tr.: 7 Min., 3 Tr.: 16 Min., 4 Tr.: 24 Min.

Bei höherer Temperatur geht die Reaction schneller, so bei 70°: 1 Tr.: 1 Min., 2 Tr.: 2 Min., 3 Tr.: 5 Min., 4 Tr.: 12 Min.

Steigert man die Versuchstemperatur bis zum Sieden, so kann man nach Franchimont¹⁾ die Schwefelsäure schon nach einigen Minuten nicht mehr nachweisen, vorausgesetzt, dass 2 Mol. Anhydrid und 1 Mol. Säure auf einander einwirken; nimmt man das Verhältniss 1:1, so bleibt immer etwas freie Schwefelsäure übrig. Ich fand durch 2 Versuche, dass in der That $1\frac{3}{4}$ Mol. Anhydrid nöthig sind, um 1 Mol. Schwefelsäure zum Verschwinden zu bringen.

Man beobachtet hierbei immer, wie sich die Flüssigkeit rasch tief dunkel färbt, und gleichzeitig, was bisher nicht bekannt war, ein langsamer, continuirlicher Strom von Kohlendioxyd entweicht. Beide Erscheinungen rühren von einer weiteren Umsetzung der Sulfoessig-

¹⁾ Compt. rend. 92, 1054 [1881].

säure mit Essigsäureanhydrid her, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man reine Sulfoessigsäure mit Essigsäureanhydrid kocht; sofort tritt Verfärbung unter Kohlendioxydentwicklung ein.

Zum Schluss sei noch die Frage kurz erörtert, ob die Sulfoessigsäure ebenfalls die Acetylierung begünstigen kann. Franchimont nahm an, dass sie, wenn auch in geringerem Maasse, dazu befähigt sei.

Es zeigte sich, dass die Sulfoessigsäure bei der Essigesterbildung ähnlich wie conc. Schwefelsäure wirkte:

Setzt man zu 5 ccm einer Mischung von molekularen Mengen Essigsäureanhydrid und absolutem Alkohol 1 ccm Essigsäureanhydrid, in welchem ein Sulfoessigsäurekrystall gelöst war, so wird nach einigen Sekunden unter Aufkochen die Flüssigkeit aus dem Reagensglase geschleudert.

Das entgegengesetzte Resultat ergab ein anderer Versuch.

Chinon wird durch Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure nach Thiele¹⁾ in das Triacetat übergeführt. Ersetzt man die Schwefelsäure durch Sulfoessigsäure, so findet keinerlei Reaction statt.

Interessant war mir bei dem Thiele'schen Versuch, dass man die Temperatur auf 40—50° halten muss, also eine ähnliche Temperaturgrenze für das Gelingen der Reaction gefunden wurde, wie ich für die Bildung von Acetylschwefelsäure festgestellt habe.

Bei Einhaltung von Temperaturen bis 50° wird man sicher viele Acetylierungen glatt durchführen können, die bisher nicht glückten.

Durch diese Arbeit glaube ich den Beweis erbracht zu haben, dass bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Essigsäureanhydrid schon bei tiefen Temperaturen primär Acetylschwefelsäure entsteht, und diese bei höherer Temperatur rasch in Sulfoessigsäure übergeht. Da erstere Säure sicher befähigt ist, ihre Acetylgruppe gegen Wasserstoff unter Rückbildung von Schwefelsäure auszutauschen, so ist es nicht mehr verwunderlich, warum so äusserst geringe Mengen Schwefelsäure die Acetylierung begünstigen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1247 [1898].

²⁾ Vergl. Skraup, Monatshefte für Chemie 19, 458 [1898].