

151. P. J. Montagne: Über die Acetylierung des 4-Jod-anilins durch Essigsäure-anhydrid.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der Universität Leiden.)
(Eingegangen am 7. Mai 1918.)

Die Acetylierung des 4-Jod-anilins durch Essigsäure-anhydrid, unter Bildung von 4-Jod-acetanilid, geht nicht in so einfacher Weise vor sich, wie man auf Grund der Literaturangaben annehmen möchte¹⁾. Es zeigte sich, daß dabei hauptsächlich zwei Produkte in wechselndem Verhältnis entstehen, je nach der Dauer des Erhitzens. Das eine Produkt schmolz bei 184.5° und war also das 4-Jod-acetanilid (eine Mischprobe mit einem Kahlbaumschen Präparat bestätigte dies); das zweite Produkt schmolz bei 108.5°. Diese Verbindung entstand ebenfalls beim Kochen des 4-Jod-acetanilids mit Essigsäure-anhydrid, es war dies also anscheinend ein weiter acetyliertes Produkt. Die Analyse erwies es als 4-Jod-diacetanilid²⁾. Diese Konstitution wird auch noch dadurch bestätigt, daß das Produkt durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure (teilweise) in das 4-Jod-anilin übergeht. (Daneben entsteht noch ein zweites Produkt; ich hoffe, darüber späterhin berichten zu können.)

Außer der Mono- und der Diacetylverbindung entsteht beim Kochen des 4-Jod-anilins mit Essigsäure-anhydrid noch ein Produkt in sehr kleiner Menge, welches bei 204.5° schmolz. Die Menge war jedoch viel zu gering, um weitere Untersuchungen zu ermöglichen.

Versuche.

1.4-Jod-nitro-benzol.

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift v. Baeyers³⁾ aus *p*-Nitranilin hergestellt. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol war die Ausbeute ca. 95 %. Durch Destillation und nach-

¹⁾ Das 4-Jod-acetanilid wurde von Dohl (M. 25, 947 [1904]) bereitet durch Kochen von *p*-Jodphenyl-harnstoff mit Essigsäure-anhydrid (Schmelzpunkt des 4-Jod-acetanilids 181°), von Körner und Werner (G. 17, 491 [1887]) durch Kochen von 4-Jod-anilin mit Essigsäure-anhydrid (Schmelzpunkt des 4-Jod-acetanilids 183°).

²⁾ Das Entstehen einer Diacetylverbindung durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid kommt, wenn auch ausnahmsweise, bei einzelnen substituierten Anilinen vor. Siehe: Bistrzycki und Ulfers, B. 27, 91 [1894]; Ulfers und von Janson, B. 27, 93 [1894]; Bistrzycki und Ulfers, B. 31, 2788 [1898]; Bamberger, B. 32, 1803 [1899].

³⁾ B. 38, 2762 [1905].

herige Umkrystallisation aus Essigester wurden Krystalle von klärgelber Farbe erhalten. Sdp.₇₇₂ 289° (T. A. K.)¹⁾, Schmp. 174° (T. A. K.).

4-Jod-anilin.

Abweichend von der Vorschrift v. Baeyers²⁾ geschah die Reduktion in der folgenden Weise, die sich als sehr praktisch erwies:

25 g 1.4-Jod-nitro-benzol wurden unter Erwärmen in 250 ccm Aceton gelöst. Es wurde eine Lösung von 75 g kryst. Stannochlorid in 75 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) hineingegossen. Es entstand ein Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit löste. Die Lösung erwärmte sich dabei, und das Aceton fing an zu kochen. Nachdem die Mischung $\frac{1}{4}$ Stunde lang sich selber überlassen worden war, wurde Wasser hinzugegeben und mit Kaliumhydroxyd-Lösung übersättigt. Die Masse erwärmte sich dabei, und das Aceton verdampfte teilweise. Der Rest wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade vertrieben. Am nächsten Tage findet sich das 4-Jod-anilin größtenteils als Schicht am Boden der Schale vor. Durch Umkrystallisation aus Petroläther; Sdp. 40—50°, unter Beigabe von Kohle wurde es gereinigt. Schmp. 62 $\frac{3}{4}$ ° (T. A. K.). Ausbeute über 80 %.

Das 4-Jod-anilin zersetzt sich beim Destillieren, auch im Vakuum.

Acetylierung des 4-Jod-anilins.

Zu den verschiedenen Experimenten wurden jedesmal 5 g 4-Jod-anilin mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid zusammengetan (Mischung A). Dabei erfolgte schon bei Zimmertemperatur eine Reaktion; das 4-Jod-anilin löste sich, wobei die Flüssigkeit sich erwärmte; gleich darauf setzte sich ein Produkt ab. Beim weiteren Erwärmen löste sich alles. Bei den verschiedenen Versuchen wurden die Dauer des Erhitzens und die Temperatur variiert. Es wurde dann in Wasser ausgegossen und so lange geführt, bis alles Essigsäure-anhydrid zersetzt war. Der feste Niederschlag B wurde abfiltriert, abgewaschen und in Alkohol gelöst.

Versuch I. Die Mischung A wurde während $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der Niederschlag B wurde in Alkohol gelöst. Beim Abkühlen setzte sich eine sehr geringe Menge kleiner, glänzender Plättchen ab. Hiervon wurde abfiltriert und das Filtrat in eine so weite Krystallisierschale gegossen, daß nur eine dünne Schicht der Flüssigkeit den Boden bedeckte. Bei langsamer Krystallisation war der Boden am nächsten Tage mit nahezu isolierten Krystallen bedeckt, welche teils farblos, teils gefärbt sind. (Wenn

¹⁾ Mit (T. A. K.) ist gemeint, daß ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt kontrolliertes Anschütz-Thermometer benutzt wurde.

²⁾ B. 38, 2762 [1905].

etwa noch von oben genannten schimmernden Krystallen darauf schwimmen, so kann man sie durch AufschlÄmmen leicht entfernen.) Die beiden Krystallarten wurden dann ausgesucht. Die farbigen Krystalle wurden mit wenig PetrolÄther, Sdp. 80—100°, ausgekocht und hernach unter Beigabe von Kohle aus Alkohol umkrystallisiert. Dadurch wurden fast farblose Krystalle vom Schmp. 184.5°¹⁾ (T. A. K.) erhalten. Das Produkt erwies sich als 4-Jod-acetanilid. Eine Mischprobe mit einem Kahlbaumschen Präparat hatte denselben Schmelzpunkt.

Die farblosen Krystalle wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 108.5° (T. A. K.).

0.1772 g Sbst.: 0.2561 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.2067 g Sbst.: 8.8 cem N (15°, 762 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₇. Ber. C 39.60, H 3.30, N 4.62.

Gef. » 39.41, » 3.40, » 4.97.

Die Verbindung ist also das 4-Jod-diacetanilid; es wird dies dadurch bestätigt, daß das 4-Jod-acetanilid in diese Verbindung durch Kochen mit EssigsÄure-anhydrid übergelht (siehe unten), sowie durch die Verseifung zum 4-Jod-anilin.

Versuch II. Die Mischung A wurde leicht erwärmt (nicht gekocht!), bis alles in Lösung gegangen war, und dann sogleich in Wasser gegossen. Das Produkt B wurde in Alkohol gelöst, und nach Abkühlung von den glänzenden Plättchen abfiltriert; es setzten sich nun nur gefÄrbte Krystalle ab, welche nach Umkrystallisation aus Alkohol und Kohle bei 184.5° (T. A. K.) schmolzen. Die Verbindung ist also das 4-Jod-acetanilid. Aus der Mutterlauge wurden beim Verdampfen keine unter 120° schmelzenden Krystalle erhalten. Die Diacetverbindung war daher nicht gebildet worden (wenigstens nicht in nachweisbarer Menge).

Versuch III. Die Mischung A wurde 2½ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Produkt B wurde gelöst und nach Abkühlung von den glänzenden Plättchen abfiltriert; es setzten sich nun ausschließlich farblose Krystalle ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 108.5° (T. A. K.). Es ist dies also die Diacetverbindung. Aus der Mutterlauge setzten sich zwei Krystallarten ab: farblose und farbige. Die farbigen Krystalle wurden herausgesucht, mit PetrolÄther, Sdp. 80—100°, ausgekocht und dann aus reichlich PetrolÄther umkrystallisiert. Schmp. 184.5° (T. A. K.). Es ist dies also die Monoacetverbindung.

Versuch IV. Die Mischung A wurde 6 Stunden lang gekocht. Das Produkt B wurde behandelt wie unter III. beschrieben. Auch dieses mal

¹⁾ Unerwartet wurde gefunden, daß ein Quantum des 4-Jod-acetanilids (bei schnellem Erhitzen) bei ca. 170° schmolz; nach dem Erstarren schmolz es jedoch wieder bei 184.5° oder auch bei ca. 170°. Wird das erstarrte Produkt in ein Bad von 175° gebracht, so schmilzt dasselbe entweder ganz oder teilweise, um darauf wieder ganz zu erstarren. Bei langsamer Schmelzpunktbestimmung wurde nur der Schmp. 184.5° gefunden.

wurde, trotz des langen Kochens, in der Mutterlauge eine geringe Menge der Monoacetverbindung vorgefunden.

Die bei den oben erwähnten Versuchen erhaltenen glänzenden Blättchen wurden möglichst sorgfältig gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert, in dem sie schwer löslich sind. Nach dem Umkrystallisieren war der Schmp. 204.5° (T. A. K.). Die erhaltene Menge war sehr gering, zu gering für weitere Untersuchungen.

Acetylierung des 4-Jod-acetanilids.

3 g 4-Jod-acetanilid wurden 6 Stunden lang mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid gekocht und dann in Wasser gegossen. Nach der Zersetzung des Essigsäure-anhydrids wurde der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Nach nochmaliger Umkrystallisation schmolz die Verbindung bei 108.5° (T. A. K.). Es hatte sich also 4-Jod-diacetanilid gebildet. (Die oben erwähnten glänzenden Blättchen vom Schmp. 204.5° waren nicht entstanden.)

Verseifung des 4-Jod-diacetanilids.

2 g dieser Verbindung wurden 2 Stunden lang mit einer Mischung von 5 ccm Schwefelsäure und 25 ccm Wasser gekocht. Nach dem Erkalten wurde alles in Wasser gebracht und mit Kaliumhydroxyd-Lösung übersättigt. Das Produkt wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen mit Petroläther (Sdp. $40-50^{\circ}$) ausgekocht. Es setzten sich daraus lange Nadeln ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei $62\frac{3}{4}^{\circ}$ (T. A. K.) schmolzen. Es ist dies der Schmelzpunkt des 4-Jod-anilins; eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

Der kleine Rückstand, der sich nicht in Petroläther löste, wurde aus Alkohol umkrystallisiert, worin es schwer löslich war. Dieses Produkt wurde keiner weiteren Untersuchung unterzogen¹⁾.

¹⁾ Aus 4-Jod-acetanilid bildet sich unter gleichen Umständen ebenfalls dieses Produkt, jedoch in viel geringerem Maße.