

345. I. Gasopoulos: Über die Acetylierung des Anilins und der Toluidine in wasserfreiem Glycerin.

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Während die Ameisensäure sogar in verdünnter Form sehr rasch auf Anilin acylierend wirkt, reagiert die Essigsäure¹⁾ mit dieser Base bekanntlich nur sehr schwach und unvollkommen. Dies hat viele Forscher veranlaßt, zwecks Erleichterung der Acetylierung des Anilins zu anderen Acetylierungsmitteln zu greifen, z. B. Essigsäure-anhydrid²⁾, Acetylchlorid, Thioessigsäure u. dergl. Anschließend an die zitierte Arbeit von Kaufmann, nach welcher die acetylierende Wirkung des Essigsäure-anhydrids durch indifferente Lösungsmittel wesentlich begünstigt wird, habe ich analog Anilin mit freier Essigsäure zu acetylieren versucht und hierbei als Lösungsmittel wasser-freies Glycerin verwendet. Dieses Lösungsmittel hat den Vorzug eines höheren Siedepunktes; ferner löst es Anilin und Essigsäure und geht beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser auch seinerseits leicht in Lösung. Das Bedenken, daß die Essigsäure wahrscheinlich auf das Glycerin unter Bildung von Acetinen einwirken und dadurch vielleicht die Acetylierung hemmen würde, erwies sich, wie man aus den erhaltenen Resultaten schließen darf, als nicht begründet. Es ist allerdings auch möglich, daß die zunächst gebildeten Acetine erst acetylierend auf die Amine wirken analog dem Essigester, welcher Anilin ebenfalls acetyliert³⁾. Nach meinem Verfahren erhielt ich durch Einwirkung von 2 Tln. Eisessig und $\frac{1}{2}$ Tl. wasserfreiem Glycerin auf 1 Tl. Anilin bei $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen am Rückflußkühler 86.8% d. Th. an einem Rohprodukt, welches bereits fast rein war. Das ist etwa die gleiche Ausbeute, welche man aus Anilin und Eisessig allein durch 8—10-stdg. Erhitzen erhält. Ein größerer Zusatz von Glycerin setzt, wie noch bemerkt sei, die Ausbeute herab.

Beschreibung der Versuche.

Acetanilid: 10 g Anilin wurden mit 20 ccm Eisessig und 5 g wasserfreiem Glycerin gemischt und dann $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Darauf wurde das noch heiße Reaktionsprodukt langsam unter Rühren in 150 ccm kaltes, vorher schwach salzsauer gemachtes Wasser eingegossen. Das Acetanilid erstarrte dann sofort. Das nach dem Stehen über Nacht abgesaugte, schon fast reine (Schmp. 114⁰) Rohprodukt wog 11.5 g, und aus der Mutterlauge wurden noch 1.1 g gewonnen, so daß die Gesamt-Ausbeute 86.8% d. Th. betrug. Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus Wasser wurde dann ganz weißes Acetanilid vom Schmp. 115⁰ erhalten.

Die Acetylierung der Toluidine wurde ebenso wie beim Anilin durchgeführt. Das Acet-*o*-toluidid erstarrte beim Eingießen des Rohproduktes in Wasser nach kurzer Zeit krystallinisch. Die Ausbeute betrug 46%. Nach dem Umkrystallisieren zeigte das Präparat den Schmp. 110⁰. Das Acet-*m*-toluidid fiel zunächst ölig aus, erstarrte aber nach 1-stdg. Stehen. Ausbeute 79.1%. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 64⁰. Das Acet-*p*-toluidid schied sich beim Eingießen des Rohproduktes in Wasser sofort krystallinisch ab. Ausbeute 90%. Nach dem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 153⁰.

Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Athen.

¹⁾ vergl. im besonderen Menschutkin, B. 15, 1615 [1882].²⁾ Kaufmann, B. 42, 3480 [1909]. ³⁾ B. 30, 3071 [1897].