

39. Euklid Sakellarios: Über die Acetylierung des Anilins in wasser-freiem Glycerin.

(Eingegangen am 4. Dezember 1926.)

Im Heft 8 des Jahrgangs 1926 dieser „Berichte“ erschien eine Abhandlung von Johannes Gasopoulos, nach welcher sich Anilin durch Eisessig in Anwesenheit von Glycerin in kurzer Zeit ziemlich glatt acetylieren läßt.

Von der Unwirtschaftlichkeit eines solchen Acetylierungs-Verfahrens abgesehen, glaube ich, daß in diesem Falle Glycerin nicht nur nicht imstande ist, den Acetylierungs-Vorgang zu beschleunigen, sondern im Gegenteil diesen bestimmt zu hemmen. Eine Analogie des Glycerins mit den von Kaufmann¹⁾ angewandten Lösungsmitteln besteht nicht, da Glycerin keineswegs als inertes Lösungsmittel angesprochen werden darf.

Vergleichsversuche, die ich unter denselben Bedingungen wie Gasopoulos, mit und ohne Zusatz von Glycerin, anstellte, haben diese Ansicht voll bestätigt und gleichzeitig bewiesen, daß die Acetylierung des Anilins, mindestens in Mengen, die im Laboratorium gewöhnlich zur Verarbeitung kommen, binnen $2\frac{1}{2}$ Stdn. praktisch beendet ist, wie aus dem Versuchsteil ersichtlich ist.

Daß das Glycerin auf den Acetylierungs-Vorgang störend wirkt, geht aus der Arbeit von Gasopoulos selbst hervor, denn er bemerkt: „ein größerer Zusatz von Glycerin setzt, wie noch bemerkt sei, die Ausbeute herab“.

Die Erklärung der störenden Wirkung des Glycerins ist sehr einfach und nicht unerwartet; im System Anilin-Eisessig-Glycerin überwiegt der Eisessig — Gasopoulos wendet ca. $\frac{3}{10}$ Mol. Eisessig auf $\frac{1}{10}$ Mol. Anilin und $\frac{1}{30}$ Mol. Glycerin an —, der, wie bekannt, auch allein das Glycerin leicht zu acetylieren vermag. Schon beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Glycerin und Eisessig auf dem Wasserbade bildet sich nach Berthelot²⁾ Monoacetin. Viel rascher geht die Bildung der Acetine beim Kochen eines solchen Gemisches von statten, wobei nicht nur Monoacetin, sondern auch Di- und Triacetin entstehen³⁾. Beim Acetylieren des Anilins in Anwesenheit von Glycerin erleiden wir also einen doppelten Verlust, denn einerseits wird ein beträchtlicher Teil des Eisessigs an Glycerin gebunden, und andererseits verdünnt das hierbei resultierende Wasser zusammen mit dem aus der parallel verlaufenden Acetylierung des Anilins entstehenden den Eisessig und setzt sein Acetylierungs-Vermögen herab.

Deutlicher tritt die schädliche Rolle des Glycerins beim *o*-Toluidin hervor; in diesem Falle liegen die Verhältnisse noch ungünstiger als beim Anilin, denn *o*-Toluidin läßt sich viel schwieriger als Anilin acetylieren. Aus diesem Grunde erhielt Gasopoulos das Acetoluidid beim Acetylieren in Anwesenheit von Glycerin nur in einer Ausbeute von 45%, während ich ohne Glycerin-Zusatz in derselben Zeit ca. 57% der Theorie erzielte.

Bei dieser Gelegenheit prüfte ich noch die Frage, ob wirklich inerte Lösungsmittel imstande sind, die Acetylierung in irgendeiner Weise zu begünstigen, und fand dabei, daß ein Zusatz von Xylol eine 50-proz. Ersparnis an Eisessig gestattet. In diesem Falle erhielt ich das Acetanilid in einer Ausbeute von ca. 88% der Theorie.

1) B. 42, 3480 [1909]. 2) Ann. Chim. Phys. [3] 41, 227.

3) A. C. Geitel, Journ. prakt. Chem. [2] 55, 417.

Zur Vervollständigung vorliegender Untersuchung prüfte ich noch experimentell die von Gasopoulos offengelassene Frage der Möglichkeit einer Acetylierung des Anilins durch intermediär sich bildende Acetine. Beim $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Anilin und reinstem, im Hochvakuum destilliertem Monoacetin auf 200° konnte ich aus dem Reaktionsgemisch Acetanilid in einer Ausbeute von ca. 30% d. Th. isolieren. Dagegen tritt selbst nach 6-stdg. Erhitzen eines gleichen Ansatzes auf 130° eine Acetylierung des Anilins nicht ein. Daß Acetin unter bestimmten Bedingungen das Anilin zu acetylieren vermag, ist m. E. kein Beweis, daß die Acetine unter den Versuchsbedingungen von Gasopoulos — d. h. in Anwesenheit von überschüssigem Eisessig — die Rolle eines Acetyl-Überträgers spielen, wenn man berücksichtigt, daß die acetylierende Wirkung des Acetins erst bei hohen Temperaturen zutage tritt.

Aus den oben angeführten Tatsachen geht klar hervor, daß der Zusatz von Glycerin nicht nur überflüssig, sondern sogar schädlich ist.

Beschreibung der Versuche.

Anilin und Eisessig.

20 g Anilin werden mit 40 g Eisessig vermischt und $2\frac{1}{2}$ Stdn. am Steigrohr (60 cm Länge) auf dem Sandbade erhitzt. Man gießt das noch heiße Reaktionsgemisch in 100 ccm kaltes, mit HCl angesäuertes Wasser, läßt über Nacht stehen und nutschts das Acetanilid ab. Nach dem Trocknen wiegt das schon fast reine Acetanilid ca. 25 g, d. i. 86% der Theorie.

Acetylierung unter Zusatz von Xylol: 20 g Anilin, 20 g Eisessig und 10 ccm trocknes Xylol werden wie oben am Steigrohr $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Sandbade erhitzt. Dann treibt man das Xylol mit Wasserdampf über und isoliert das Acetanilid in üblicher Weise. Ausbeute 24.5 g. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Einengen auf dem Wasserbade noch 1 g Acetanilid, so daß die Gesamtausbeute 25.5 g beträgt, d. i. 88% der Theorie.

Anilin und Acetin: 13.5 g reines, im Hochvakuum destilliertes Acetin (Sdp.₅ 141°) werden mit 9.3 g Anilin $2\frac{1}{2}$ Stdn. am Steigrohr auf dem Sandbade auf $195-200^{\circ}$ erhitzt. Man gießt in Wasser, gibt Salzsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion hinzu, läßt erkalten und nutschts die Kristalle ab. 4.1 g. Aus Wasser einmal umkrystallisiert, Schmp. 115° .

o-Toluidin und Eisessig.

20 g *o*-Toluidin werden am Steigrohr $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit 40 g Eisessig auf dem Sandbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in derselben Weise, wie beim Anilin beschrieben, verarbeitet. Ausbeute 16 g Acet-*o*-toluidid, d. i. 57.5% d. Th. Unter Zusatz von Glycerin erhielt Gasopoulos eine 46-proz. Ausbeute.

Aus dem Wissenschaftl. Laborat. d. Spiritus-Industrie A.-G.
Eleusis, 26. November 1926.