

221. Br. Pawiewski: Ueberführung von Phenylcarbylamin und Phenylsenföl in Acetanilid.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Aus den Untersuchungen von A. W. Hofmann¹⁾ ist bekannt, dass sich Phenylcarbylamin leicht mit Schwefelwasserstoff in molekularem Verhältnisse verbindet und hierbei das bei 137.5° schmelzende Thioformanilid, C₆H₅. NH . CSH, liefert. Andererseits ist bekannt²⁾, das Phenylcarbylamin mit Eisessig hauptsächlich nach folgender Gleichung reagirt:

C₆H₅. NC + 2C₂H₄O₂ = C₆H₅. NH . COH + C₄H₆O₃,
d. h. es entsteht grösstentheils Formanilid und als Nebenproduct etwas Acetanilid.

In Anbetracht dieser Thatsachen schien mir die Untersuchung des Verhaltens von Phenylcarbylamin der Thioessigsäure gegenüber interessant zu sein.

Eine Mischung von Phenylcarbylamin und Thioessigsäure in molekularem Verhältniss verändert sich auch bei lange Zeit dauerndem Erwärmern auf dem Wasserbade nicht. Auch beim schwachem Erwärmen dieser Mischung in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf einem Drahtnetz über freier Flamme findet keine Veränderung statt. Erst bei stärkerem Erwärmen der Mischung beginnt die Mischung zu sieden und siedet auch nach dem Abstellen der Flamme, wobei sich brennbare Gase, darunter auch Schwefelwasserstoff in grösserer Menge entwickeln; die Masse wird dunkler und zäher, und erstarrt beim Abkühlen vollkommen zu grossen, röthlichen, tafelförmigen Krystallen. Die erstarrte Masse löst sich in kochendem Wasser gänzlich auf, und aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen grosse, farblose, tafelförmige Krystalle aus. Man erhält hierbei 80 pCt. der zur Reaction genommenen Mischung an lufttrocknen Krystallen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren schmelzen diese Krystalle bei 117—120°. Die Analyse dieses Körpers ergab:

C₈H₉NO. Ber. C 71.11, H 6.66, N 10.37.
Gef. » 70.98, » 6.77, » 10.23.

Man erhält in diesem Falle als Hauptproduct der Reaction Acetanilid, anstatt Formanilid oder Thioformanilid, welche hier erwartet werden konnten.

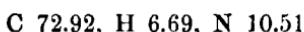
Bei der Gelegenheit führe ich einige, die Löslichkeit des Acetanilids in Wasser betreffende Daten an. Gesättigte Lösungen enthalten

t_{20°} = 0.46 pCt., t_{30°} = 0.53 pCt., t_{40°} = 0.65 pCt., t_{50°} = 0.84 pCt.,
t_{60°} = 1.12 pCt., t_{70°} = 1.77 pCt., t_{80°} = 3.45 pCt.
Acetanilid. Unter Wasser schmilzt Acetanilid bei 86—87°.

¹⁾ Diese Berichte 11, 338.

²⁾ Beilstein's Lehrbuch 2, 360.

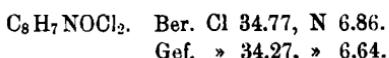
Aus den Untersuchungen von E. A. Werner¹⁾ wissen wir, dass Phenylsenföl bei 3-stündigem Erhitzen mit Essigsäure im verschlossenen Rohre auf 135—140° gänzlich in Acetanilid überführt wird. Bedeutend schneller und leichter wirkt Thioessigsäure auf Phenylsenföl ein. Es reicht eine halbstündige Erwärmung der in molekularem Verhältnisse hergestellten Mischung beider Körper zum Sieden hin, damit die Masse gänzlich zu grossen Tafeln erstarrt, die nach zweimaligem Umkristallisiren aus siedendem Wasser farblose, bei 117—120° schmelzende Krystalle liefern, deren Analyse für



ergab. Da nach einmaligem Umkristallisiren aus Wasser eine Ausbeute von 73 pCt. der zur Reaction genommenen Masse erhalten wurde, entsteht Acetanilid auch in diesem Falle als hauptsächliches Reactionsproduct.

Ich kann hier bemerken, dass Dichloressigsäure ebenfalls leicht auf Phenylcarbylamin und Phenylsenföl einwirkt. In beiden Fällen entsteht Dichloracetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$, das bei 117—119° schmilzt und schon früher von Cech, Pinner und Fuchs, bei ganz anderen Reactionen dargestellt ist. Dichloracetanilid ist in Wasser sehr wenig löslich. Gesättigte Lösungen enthalten $t_{20^\circ} = 0.009$ pCt., $t_{50^\circ} = 0.025$ pCt., $t_{90^\circ} = 0.31$ pCt., $t_{100^\circ} = 0.49$ pCt. an Dichloracetanilid.

Dieser Körper schmilzt unter Wasser nicht, trotzdem er denselben Schmelzpunkt besitzt, wie Acetanilid. Beim Erhitzen auf 100° sublimirt er nicht, während Acetanilid beim Erwärmen auf 90—95° in hübschen Blättchen sublimirt.



Lemberg, 12. Mai 1899. Chem.-techn. Laboratorium der k. k. Techn. Hochschule.

¹⁾ Journ. of the chem. Soc. Trans. 59, 544.