universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Einwirkung von Diacetamid auf aromatische Amine

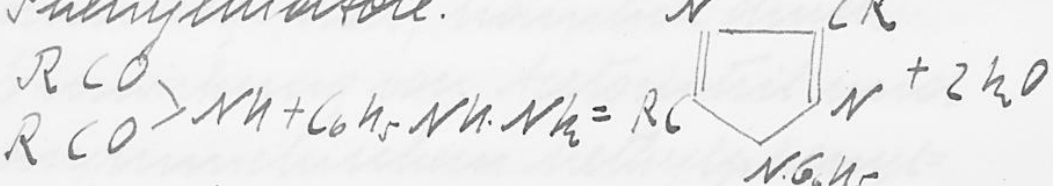
Matzler, Marianne

[1925]

Einleitung

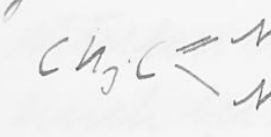
urn:nbn:at:at-ubi:2-2523

Die Diacylamine wurden im hiesigen Laboratorium in Bezug auf ihr Verhalten zu Semikarbazid bzw. Phenylhydrazin und später zu asymmetrisch substituierten Phenylhydrazinen und aromatischen Aminen untersucht. Dabei ergaben sich als Reaktionsprodukte einerseits Triazole, andererseits Amidine. Diacylamine geben nämlich mit Semikarbazid Triazole und mit Phenylhydrazin besonders leicht Phenyltriazole.



Liess man aber asymmetrisch substituierte Phenylhy-

diazine auf Diacylamine ein-
wirken, so erhielt man keine Hör-
per mit geschlossener Ringbildung,
sondern Hydrazidine. So hat Wal-
fried Seegen in seiner Dissertations-
arbeit aus Diacetamid und
asymmetrischem Methylphe-
nylhydrazin eine Base mit fol-
gender Struktur erhalten:



Um die Richtigkeit der Formel
seiner Base zu beweisen, stellte
Seegen diese auch auf einem an-
deren Wege dar, nämlich durch
Einwirkung von Acetonitril und
asymmetrischem Methylphenyl-
hydrazin auf Natrium. Es be-
steht daher eine Analogie zwischen

Nitrilen und Acylaminen in-
sofern, daß beide bei der Einwir-
kung von nicht substituiertem
Phenylhydrazin Triazole, bei der
Einwirkung von asymmetrisch
substituiertem Phenylhydrazin
Hydrazidine liefern.

Auf der Vermutung, daß
eine ähnliche Analogie zwischen
Nitrilen und Acylaminen
auch bei der Einwirkung von Azi-
lin besteht, fußt die Dissertations-
arbeit von Stephanie Dittrich. Sie
ließ Azilin auf Dibenzamid ein-
wirken und erhielt dabei densglei-
chen Produkt, das Benzazin durch
die Einwirkung von Benzonitril
auf Azilin erhalten hatte. Die
Einwirkung von Methylazilin

und von asymmetrischem Methyl=
phenylhydrazin auf Silbersamid
führte zwar nicht zu den erwarte=
ten Produkten, doch gelang die Syn=
these von Diphenylbenzenylamidin
aus Silbersamid und Diphenyl=
amin.

Es war nun meine Aufga=
be zu untersuchen, ob Diacetamid,
das erste Glied der homologen Rei=
he der aliphatischen Diacylamine,
gegenüber Anilin und andern
aromatischen Aminen analoge
Reaktionsprodukte liefern wie Si=
bersamid das aromatische Di=
acylamin. Ich benützte hiebei
die Methode, die allein bei Silber=
sich zu einem greifbaren Resul=
tat führte, nämlich ich liess

Diacetamid auf die salzsauren Salze direkt ohne Lösungsmittel einwirken, da die Methode von Engelhard, nämlich mit metallischem Natrium, beim Dibenzamid wie Sittig erkannte nicht zum Ziele führte.

Darstellung des Diacetamids.

Das bei der Reaktion verwendete Diacetamid stellte ich nach der Vorschrift von K. Zimmer[1] dar, doch benützte ich statt des Methers Benzol als Lösungsmittel:
20 g käufliches Kaliumcyanat wurden fein zerrieben im Vakuum

---

1) Monatshefte 1915. S. 510. Ber. 1914. S. 2617.

über Schwefelsäure getrocknet und in einem Kolben von 500 ccm mit 56 g Essigsäureanhydrid und 56 g frisch destilliertem, mit Chlorkalzium getrocknetem Phenol vermischt. Dieses Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbad 8 Stunden lang unter Rückflußkühlung erhitzt, wobei der Kühler mit einem Chlorkalziumrohr verbunden war. Besonders im Anfang ist heftiges Durchschütteln notwendig, da sich das Kaliumcyanat fest zusammenklumpt und sich dadurch der Einwirkung des Essigsäureanhydrids entzieht.

Die klare Flüssigkeit, die die benötigte Lösung des Diacetamids darstellte, wurde abgesaugt

und der Rückstand noch zweimal mit Benzol (6 Stunden lang) wie oben extrahiert. Die Filtrate wurden vereinigt und daraus das Benzol abdestilliert. Das vom Benzol zum größten Teil befreite Reaktionsgemisch wurde im Vakuum destilliert.

Dabei wurde zuerst auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Benzol, Essigsäureanhydrid und geringe Mengen von isomerem Triacetoxamid übergingen. Dann wurde das Wasserbad mit einem Ölbad vertauscht und von 95° an das Triacetoxamid, das bei einer Temperatur von 95°–110° und einem Druck von 11–15 mm übergeht, in einer gekühlten Vorlage aufgefangen.

Das rohe Diacetamid wur-
de aus kochendem, trockenem
Aether umkristallisiert (Kühler
wieder mit Chlorkalziumrohr ver-
sehen), nach starkem Abkühlen
durch einen Trichter mit abge-
sprengtem Kopf abgesaugt und
mit wenig Petroläther nachge-
waschen. Das Reinprodukt wur-
de im Vakuum über Schwefelsäu-
re und Paraffin getrocknet. Die
Mutterlauge wurde eingedampft,
wodurch weiteres rohes Diacetamid
gewonnen wurde.

Ausbeute: 12 g Rohprodukt.
8 g Reinprodukt.

Darstellung des salzsauren Strikins.

Zwei Gewichtsteile frisch destilliertes Strikin wurden langsam mit drei Teilen conc. Salzsäure (spez. gewicht = 1.19) unter Kühlung versetzt. Das salzsaure Strikin wurde abgesaugt und zuerst am Wasserbade, dann im Vakuum über Kalk getrocknet.

Darstellung des salzsauren Diphenylamins.

10 g Diphenylamin werden in trockenem Benzol gelöst und in die Lösung so lange gasförmige Chlorwasserstoffsäure eingeleitet, bis kein salzsaures Diphenylamin mehr fiel. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum über Natronkalk und Paraffin getrocknet.