

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Einwirkung von Diacetamid auf aromatische Amine

Matzler, Marianne

[1925]

Einwirkung von Diacetamid auf salzarmes Anilin

11
Einwirkung von Acetanilid
auf saures Trilin:

Äthylmagnesiophenylcarbinol
und Äthylisopropenylcarbinol

Die molekularen Mengen
von Acetanilid und saurem
Trilin, also 2 g und 2,6 g wurden
gut vermischt und in einer
Gefäßrinne in ein Paraffinbad von
105° eingetaucht. Dann wurde die
Zimmertemperatur auf 150-160°
gesteigert und 1 Stunde so gehalten.
Die Schmelze nahm ich mit
heißem Wasser auf und erhitze
so lange auf dem Wasserbade,
bis sich alles gelöst hatte. Beim Er-
kalten schied sich feine weiße

Nadeln aus, die Ketamidol dar= stellen. (2.3g). Nach dem um= kristallisieren aus heissem Was= ser zeigten sie einen F.P. von 112°.

Das Filtrat des Ketami= dols wurde mit Ammoniakver= setzt. Es fiel ein weisse flockiger Niederschlag, der unter dem Mi= kroskop als feine Nadeln erschien. Es waren 0.06g. Sie wurden aus Petroläther umkristallisiert. Bei der Bestimmung des F.P. erwies sich, dass die Substanz noch nicht rein war, sie schmolz sehr unscharf bei etwa 113°.

Ich hielt diese Base zuerst für Äthylmonophenylami= din $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ denn bei den

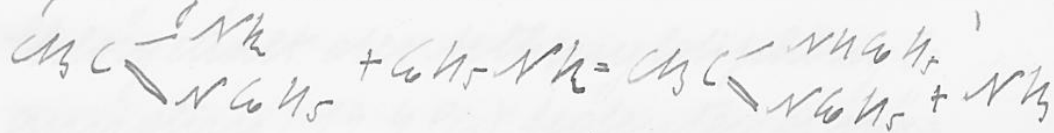
Versuchen von Vthrich mit Ibens-
amid und salzsauern Triilin
entstand als einziges Reaktions-
produkt Benzoylmangophenyl-
amidin $C_6H_5-C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N C_6H_5 \end{matrix}$

Zum Zwecke einer genaueren
Analyse versuchte ich das Platin-
chloridopplebsalz zu gewinnen, das
im allgemeinen bei den Triidiz-
nen neben dem Pikrat am besten
kristallisiert. Dazu wurde die Sa-
re in verdünnter Salzsäure gelöst
und die überschüssige Salzsäure
im Vakuum über Natronkalk
vertrieben. Doch kristallisierte das
saltsaure Salz nicht, sondern
schied sich nur sirupartig aus.
Es wurde in wenig Wasser gelöst,

und unter Umrühren Platin-
chlorid zugegeben und etwa 2 cm³
(1-10) zu 0.104 g salzsaurem Salt.
Nach längerem Stehen schied
sich das Doppelsalt in braun-
gelben Blättchen aus. Die wurden
abgewogen, mit wenig Wasser nach-
gewaschen und an der Luft getrock-
net, dann eingewogen und ge-
glüht. Das Doppelsalt ist in Was-
ser leicht löslich, denn theoretisch
hätte man aus 0.104 g salzsaurem
Salt 0.25 g Doppelsalt erhalten sol-
len, praktisch wurden aber nur
0.145 g gewonnenen.

Bei der Analyse lieferten
0.1453 g Platinsalt 0.0343 g Pla-
tin. Das entspricht einem Gehalt
von 23.6% Platin. Für das Pla-

dass dieses aber in der tautomeren
Form mit Anilin weiter reagiert
unter Abspaltung von Animo-
niak und Bildung von Kethenyl-
diphenylamin:



Nach der rohen Analyse des
salzsauren Salzes ergibt einen Wert,
der für Kethenyl-diphenylamin
sprach. Das salzsaure Salz wurde
wie früher durch Lösen der Base in
wenig verdünnter Salzsäure dar-
gestellt. Es war in Wasser, Alkohol,
Äther, Chloroform sehr leicht löslich
und konnte nicht umkristallisiert
werden. Auch konnte der F. P. nicht
bestimmt werden, da es bei 190°
noch nicht geschmolzen war und

³ vergl. Berthel, Ann 184 333 Reaktionsgleichung

bei 200° sich schon zersetzt. Ich versuchte es trotzdem zu analysieren und fand einen Wert von 15.1% Chlor. 0.2177 g Substanz ergaben 0.132 g AgCl. Dieser kommt dem Chlorgehalt des Äthencylotiphenylamisches (14.4%) bedeutend näher, als dem der einfach substituierten Base (20.8% Cl).

Die Base selbst kristallisierte ich wiederholt aus Alkohol um, indem ich sie in starkem Alkohol löste und dann mit Wasser verdünnte. Sie reigte schliesslich den unverwundlichen F. P. von 130° .

Bei der Analyse nach Pregl's Annäherungsverfahren gaben 3.923 mg Substanz 4.72/0.972 cm N bei 20° und 7.14 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$: 13.33% N
 gefunden: 13.16% N.

Etwas der Masse wurde mit ätherischer Oxalsäure versetzt. Es fiel das Oxalat schön kristallisiert aus. F. P. = 159° . Es wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Base wieder daraus gefällt, die wieder den F. P. von 130° zeigte.

Schließlich versuchte ich noch einige qualitative Proben damit. Die Base reagiert in alkoholischer Lösung gegen Lackmus sehr schwach alkalisch. Sie bildet mit Salpetersäure ein Salz, das sich zuerst ölig, dann kristallinisch abscheidet. Mit Ameisensäure bildet sie einen weissen, mit

Kupfersulfat einen grünen Niederschlag.

Was die Trübung betrifft, so versuchte ich sie zu steigern, indem ich die Schmelze bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Erhitzungszeiten durchführte. Wurde die Temperatur unter 150° gehalten, so wurde keine Trübung erzielt. Bei höheren Temperaturen ($170-180^{\circ}$) blieb die Trübung dieselbe wie bei $150-160^{\circ}$. Ebenso hatte ein längeres Erhitzen als 1 Stunde keine grössere Trübung zur Folge, während sie bei kürzerem noch geringer wurde.

Das Äthernyl-diphenylamini-
din wurde zuerst von A. F. Hof-
mann¹⁾ bei seinen Untersuchun-
gen, über die Einwirkung des
Phosphortrichlorids auf Salze der
aromatischen Amine²⁾ dargestellt.
Und zwar bildete es sich in gerin-
gen Mengen neben andern Neben-
produkten bei der Einwirkung
eines phosphorchlorinhaltigen
Chloracetyls auf Anilin, wobei Phe-
nylacetamid als Hauptprodukt
entstand. Er fand für die neue
Base die empirische Formel $(C_{14}H_{14}N)$
für das Platinsalt und salpeter-
saure Salt jedoch die Formeln
 $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2PtCl_4$ und $(C_{14}H_{14}N_2.HNO_3)_2$

1) Zeitschrift für Chemie 1866, S. 161.

trich fand er, dass bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die reine Base Trilin und Essigsäure entstanden.

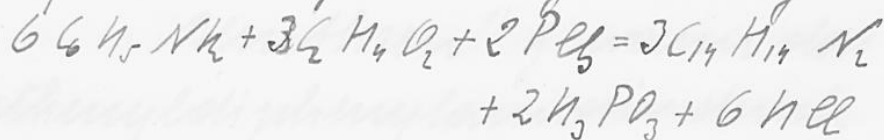
Er suchte die Trisbente zu verbessern, indem er 1 Teil (1 Mol) Phosphortrichlorid und 2 Teile (3 Mol) Trilin und 3 Teile (3 Mol) Phenylacetamid auf einander einwirken liess. Oder 6 Mol Trilin auf 3 Mol Acetylchlorid und 1 Mol Phosphortrichlorid.

Die beste Trisbente erhielt er aus 6 Molen Trilin, 3 Molen Essigsäure und 2 Molen Phosphortrichlorid: 3 Gewichtsteile Trilin und 1 Gewichtsteil Essigsäure werden vermischt und nach und nach 2 Gewichtsteile Phosphortrichlorid unter Kühlung

zugegeben. Die Masse wird einige Zeit auf einer Temperatur erhalten, bei der sie geschmolzen bleibt. Nach dem Erkalten wird die hellbraune Harzmasse mit siedendem Wasser ausgekocht. Man erhält eine Lösung des salzsauren Salzes, aus der die Base mit Natronlauge gefällt wird. Darauf wird sie aus Alkohol umkristallisiert.

Das Ätheryldiphenylammonium, das ich nach dieser Vorschrift darstellte, zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren einen F. P. von 130° . Auch eine Mischung aus diesem und dem aus Nicotamid dargestellten schmolz bei 130° .

Nach R. Biedermann¹⁾ hat das
 Äthencylolphenylnitril nach die-
 ser Vorschrift dargestellt und stellt
 dafür die empirische Gleichung auf:



Er bestimmte den F.P. mit 131°-132°
 und fand ebenfalls dass sich das
 salpetersaure Salz zuerst ölig abschei-
 det und dann kristallinisch erstarrt.

Er erklärt die Entste-
 hung der Base aus 2 Molen Trilin
 und 1 Mol Essigsäure in der Weise,
 dass ein Mol Trilin 1 H und das
 andere 2 H verliert, indem diese
 3 H-Atome mit dem Sauerstoff und
 der Hydroxylgruppe der Essigsäure

¹⁾ Berl. Berichte IV. S. 539, (1871).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ bilden. Danach hat die Base
die Strukturformel: $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$

Smithson¹⁾ gewann das
Ätheryldiphenylaminidin durch
Einwirkung von salpensaurem Tri-
ämin auf Ätaronitril. Er erhitzte da-
von 15 g und 5 g längere Zeit in ge-
schlossenen Rohr und erhielt je nach
der Erhitzungsdauer verschiedene
Reaktionsprodukte:

Bei $200^\circ - 230^\circ$ resultierte eine
rotbraune Masse, die teils flüssig,
teils erstarrt war. Sie löste sich schon
in kaltem Wasser vollständig zu
einer rotbraunen Flüssigkeit. Tri-

¹⁾ Liebigs Ann. 184. S. 358 (1847).

monisch fällte daraus eine gelbbraune, halbfestige, fast geruchlose Masse, die auch nach einigen Tagen nicht erstarrte.

Durch mehrmaliges fraktionelles Destillieren aus wenig heissem Alkohol erhielt er weisse Kristalle, die in Alkohol schwer und in Äther leicht löslich, in Wasser aber fast unlöslich waren. Sie stellten eine Base vor, die identisch mit dem von Hofmann dargestellten, bei 132° schmelzenden Siphonylamin war. Vor sublimieren lieferte mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag.

Lies Berntsen jedoch saß-
sames Nitrin auf Aeternitrit bei
einer Temperatur von 160° – 170° im
geschlossenen Rohr einwirken, so er-
hielt er das Aetherylmononitrophenyl-
ammonium. Es entstand eine ungs-
artige Flüssigkeit von violetter Farbe.
Er löste sie in Wasser und entfern-
te durch Ausschütteln mit Aether
und Chloroform den Farbstoff.

Mit Ammoniak lieferte
die wässrige Lösung des Chlorids
eine ölige, dem Nitrin sehr ähnliche
Flüssigkeit die wurde mit Chloro-
form ausgeschüttelt.

Auf Zusatz von in Alkohol
gelöstem Oxalamin zu Lösungen
sowohl in Chloroform, fiel ein in Alko-
hol schwer lösliches Oxalat aus, das

sich als osalbares Trilin erries.
Das Filtrat wurde von Chloroform
befreit und weiter eingeeengt, doch
kristallisierte das Osalat des Acetyl-
phenylammoniums nicht aus.

Auf Zusatz von Aether schied es sich
als violett gefärbtes Öl ab, welches
nach einiger Zeit erstarrte. Es mu-
ste durch Abpressen und mehrma-
liges Füllen aus alkoholischer Lö-
sung gereinigt.

Die freie Base erhielt man durch
Zusatz von Alkohol zur Lö-
sung des Chlorids oder Osalats. Sie
fiel als farbloses Öl. Es versuchte sie
durch Destillation zu reinigen.

Es gingen mehrere Fraktionen über,
die er in Salzsäure löste und in
die Platinsalze überführte. Dabei

ergab sich, dass der größte Teil der
Säure bei der Destillation mit Ab-
führung von Thilin aufallen war, wäh-
rend ein kleiner Teil sich bei der Vor-
stellung des Platinsalzes zersetzt
hatte in Essigsäure, Timmaria
und Thilin, da Platinsalzsäure
und Thilinplatinchlorid ent-
standen.

Das Platinsalz der Säure konnte
nicht benutzt werden wegen der großen
Löslichkeit in Wasser und der leicht-
en Zersetzung nicht darstellen.

Auch bei der Einwirkung von
Diacetamid auf Anilin mußte
sich Äthyläthylphenylaminidin
neben dem Diphenylaminidin ge-
bildet haben und sich im Filtrat
des letzteren befinden.

Ich schmolz also wieder 1g
Diacetamid mit 1g salzsauerem
Anilin zusammen, doch versetzte
ich die Mischung diesmal mit
 $\frac{1}{10}$ cem Essigsäureanhydrid. Das
Bad war auf 70° vorgewärmt. Die
Masse, die bei 80° zu schmelzen be-
gann, wurde durch 1 Stunde auf
 120° - 125° erhitzt. Die Schmelze wur-
de weiter wie früher behandelt und
das Diphenylaminidin mit Kali-
lauge gefällt. Das Filtrat wurde
mit Kochsalz versetzt und mehr-

mal mit Aether ausgeschüttelt.
 Die späteren Tinschrüttungen wur-
 den vereinigt, während die erste
 getrennt weiter behandelt wurde.

Von beiden blieben nach
 Abdestillation des Aethers Kristal-
 le zurück, doch schienen die der
 ersten Tinschrüttung stark mit
 Trilin verunreinigt. Beide wur-
 den aus Alkohol umkristalli-
 siert. Die ersten zeigten einen F. P.
 von 112° und reagierten gegen
 Lakmus nicht alkalisch. Aus der
 alkoholischen Mutterlauge der er-
 sten Tinschrüttung schied sich
 nach längerem Stehen weisse Blätt-
 chen aus (F. P. = 107° - 108°), die nicht
 alkalisch reagierten. Es bestand
 die erste Tinschrüttung also fast

nur aus Acetamidol, worauf der
F.P. von 1120 hinwies, während die
späteren (während die späteren)
das Äthylmethylphenylamin-
olin, allerdings sehr stark mit Acet-
amidol verunreinigt enthalten.

Eine neue Schmelze für Ante
ich bei 150° durch, doch verwende-
te ich diesmal statt des salzsaure-
ren bromwasserstoffs saures Trilin.
Zuerst fiel wieder Acetamidol. Das
Äthylmethylphenylaminolin fiel
gar nicht. Die Lösung wurde wie
früher mit Äther ausgeschüttelt.
Nach dem Vertreiben des Äthers
enthielt die erste Trischüttlung
noch sehr viel Trilin, während

die späteren wesentlich reiner zu sein schienen.

Diese wurden in Aether gelöst und mit ätherischer Oxalsäure versetzt, wobei ein weißer Niederschlag fiel, der einen F.P. von $143-145^{\circ}$ zeigte und anscheinend der Oxalat des Äthylmonophenylamins darstellte. Es wurde in Wasser gelöst und die Oxalsäure mit Bariumhydroxyd gefällt und der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlenensäure niedergeschlagen. Die heisse Lösung wurde über Schwefelsäure erwarmt um das Wasser zu vertreiben. Nachdem es verdunstet war, blieben am Boden der Schale wenige kleine Kristalle zurück, die gegen Sal-

mus alkalisch reagierten.

Die erste anscheinend noch viel Trilin enthaltende Tropschüttung wurde in Chloroform gelöst und alkoholische Oxalsäure zugegeben. Es fiel ein weißer Niederschlag (F. P. = 146° - 147°) offenbar oxalsaures Trilin (F. P. = 156°). Nach dem Umkristallisieren betrug der F. P. 153° .

Aus dem Filtrat wurde auf dem Wasserbad das Chloroform vertrieben und mit Äther das Oxalat der Base gefällt. F. P. = 115° - 118° . Doch war es zu wenig um es umzukristallisieren und analysieren zu können.

Um die Base in besserer Ausbeute zu gewinnen, schüttete

ich 2 g Acetamid und 3 g bromwasserstoffsaurer Anilin 2 Stunden lang am Rückflusskühler bei einer Siedetemperatur von 140° - 150° . Es zeigte sich ein starker Geruch von Essigsäure und Bromwasserstoffsäure. Im Kühler befand sich ein farbloses Tropfen, der im Vakuum erstarrte und Acetamid darstellte.

Die Schmelze wurde dreimal am Rückflusskühler mit trockenem Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung, Acetamid, betrug 1.15 g. Der unlösliche Teil der Schmelze wurde in warmem Wasser gelöst und noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, um die Reste von Acetamid zu entfernen. (0.77 g). Die wässrige Lö-

ung wurde im Vakuum von Äther
befreit und mit Kalilauge ver-
setzt. Das Ätherunlösliche sa-
mistin fiel nur als schwache
Färbung.

Das Filtrat wurde mit
Kochsalz versetzt und mehrmals
mit Äther ausgeschüttelt. Nach
dem Abdestillieren des Äthers
blieb ein röthliches Öl zurück, das
auch im Vakuum nicht erstarr-
te. Dieses wurde in Chloroform ge-
löst und mit alkoholischer Oxal-
säure versetzt. Es fiel oxalsäures
Sindin. Das Filtrat wurde von Chlo-
roform befreit und mit Äther ver-
setzt. Nach längerem Stehen schie-
den sich weisse Kristalle aus, das
Oxalat der Base F. P. = $76^{\circ} - 78^{\circ}$. Die Substanz

terlange wurde nochmals mit Aether versetzt. Es fiel wieder Precipat, F. P. = $100^{\circ} - 105^{\circ}$.

Die erste Fällung wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, F. P. = $146^{\circ} - 149^{\circ}$.

Die zweite Fällung wurde ebenfalls auf diese Weise umkristallisiert.

F. P. = 149° . Beide wurden dann vereinigt nochmals umkristallisiert und zeigten einen F. P. von 149° .

Von diesem Precipat wurde eine Stickstoffbestimmung nach Pregl ausgeführt. 3.773 mg ergaben bei 20° und 714 mm 536 cm³ N. Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_2$: 15.64% N. Gefunden: $\left(CH_3 - C \begin{smallmatrix} \nearrow C_{11}H_{15} \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \right)_2 C_2H_5O_2$ 15.61% N.

Dieses Precipat (F. P. = 149°) reagiert

gierte gegen Lakmus schwach alkalisch, war also das neutrale Salz.

Ein noch unreines, das bei 150° schmolz, reagierte sauer, stellte also wahrscheinlich ein Gemisch von saurem und neutralem Salz vor.

Das reine Oxidat wurde in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Es fiel ein gelber, kristallisierter Niederschlag F.P. = 188.5°.

Davon wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. 0.639 mg ergaben bei 18° und 703 mm 0.65 cm³ N. berechnet für C₁₄H₁₃O₇N₅: 19.29% N gefunden: 19.38% N

Es lag also das Pikrat des Tetramethylmonophenylammoniums:

