

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Über die Kondensation von Diacetamid mit Benzaldehyd bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat

Neuwirth, Herta

1926

II. Experimenteller Teil

[urn:nbn:at:at-ubi:2-2537](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-2537)

II.

Experimenteller Teil.

Die Kondensation.

Ausgangprodukte:

- I. Benzaldehyd (Kohlbaum)
 - II. Methylacetat auf Zinnmercur hergestellt.
 - III. frisch entwässertes Kaliumacetat.
- ad I. cyansaures Kalium (o. Kalbrium)
 Essigsäureanhydrid (o. Kohlbaum)

Reinigung des Benzaldehyds:

Benzaldehyd ... $C_6H_5 \cdot CHO$... wird im Kohlensäurestrom destilliert, mit verdünnter Incaalösung in Äther geschüttelt. Es geht Benzoesäure in die wässrige Lösung, während der reine Benzaldehyd im Äther zurückbleibt. Die ätherische Lösung wird abgezogen und mit Natriumsulfat getrocknet. Dann destilliert ich den nach dem Verreiben des Äthers zurückbleibenden Benzaldehyd im Kohlensäurestrom über und schmelze den nun vollständig von Benzoesäure freien

Perussäure in ein Glasrohr ein.

x) Der käufliche Äther enthält Wasserstoffsuperoxyd, welches die Oxidation beschleunigt. Der Äther muß daher vorher mit einer Lösung von Natriumsulfit und verdünnter Schwefelsäure (SO_2) geschüttelt werden. Der Äther wird im Scheide trichter abgezogen und zur Entfernung der schwefligen Säure mit kalilauge geschüttelt und abgetrennt. Zur Halbkarmachung wird er mit entwässertem Kaliumkarbonat

versetzt und aufbewahrt.

Darstellung von Diacetamid

nach Brinmann *)

20 g Kaliumcyanat, das als fein zermie-
nes Pulver einen Tag über Schwefel-
säure im Vacuum stand, wird
in einem mit Rückflußkühler verse-
henen Kolben von 500 ml Inhalt
mit 56 g Essigsäureanhydrid,
das mit 56 g, mit Kaliumcarbonat

*) Monatshefte für Chemie 36. 517. 1915

gebrocktem Äther verdünnt war,
 vier Stunden hindurch auf dem
 Wasserbad unter öfters Schütteln
 erwärmt, wobei die anfangs milch-
 opaline Mischung gelblich und
 dünnflüssig wird. Dann destil-
 liert man den Äther größtenteils
 ab und erwärmt die Mischung
 nochmals vier Stunden auf dem
 Wasserbade, unter Rückfluß Kühlung.
 Das nun braungelbe Reaktions-
 gemisch wird abgemessen mit 80 cm³
 Äther digeriert; die flüchtige,
 ätherische Lösung bringt man
 nach und nach in einen frakt-

tionierkolben dessen Kugel c. 80 cm³ fass.
 und destilliert den Äther am Wasser-
 bad ab. Der Rückstand wird dann
 in denselben Kolben, der mit einem
 anderen fraktionier Kolben als Vor-
 lage verbunden ist, am Paraffinbad
 so allmählich erwärmt, daß der
 Inhalt des Kolbens nicht überkocht.
 Wenn dann der Druck auf 13-15 mm
 gesunken ist, und die Temperatur
 der abziehenden Dämpfe auf 95°
 gestiegen ist, entfernt man die
 Vorlage, die neben geringen Mengen
 Triacetamid hauptsächlich Essig-
 säure anhydrid enthält, und ersetzt

sie durch einen ähnlichen Fraktionier-
Kollen, in dem man nach Steigern
der Badtemperatur auf $140-166^{\circ}\text{C}$
das unter liegende Frick von 100°C
an überdestilliert. Diacetamid,
unter wiederholtem Anwärmen der
seitlichen Röhre des Fraktionier-
Kollens, auffängt. Ausbeute c. 16 g.
Das so erhaltene Produkt wird bis
Kochendem Äther unkristallisiert,
nach starkem Abkühlen auf der
Saugflasche gesammelt, mit Petrol-
äther nachgewaschen und über
Schwefelsäure und Paraffin im
Vacuum von den letzten Spuren

des Lötlings mittels befreit.

/.

1 Mol Diacetyl und 1 Mol Benzaldehyd werden in eine Gypströhre mit aufgeschlammtem Boden gebracht und mit frisch geschmolzenem Natriumacetat versetzt. Das Gemisch erhitzt man bei aufgesetztem Luftkühlnohr im Paraffinbad, welches vorher auf 100°C vorgewärmt war, auf $160 - 180^{\circ}\text{C}$ und hält diese Temperatur 2 Stunden ein. Das Reaktionsgemisch spült man mit

Kochendem Wasser in einen größeren Kolben, welcher sich für Wasserdampfdestillation eignet ist, und destilliert den nicht in Reaktion eingegangenen Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Der im Kolben zurückgebliebenen Teil filtriert man sehr heiß, nachdem man ca. 200 cm³ Wasser angesammelt hat, ab und läßt über Nacht erkalten. Im Kolben und am Filter bleibt eine harzartige Masse zurück. man wäscht nochmals mit 150 cm³ Kochendem Wasser nach und läßt die harzartige Masse trocknen.

Dann wird das trockene Harz zerrieben.
 Schon während der Wasserdampfdestil-
 lation scheidet sich im Destillations-
 Kollen ein weißer, voluminöser
 Niederschlag aus, von dem nach
 Beendigung der Destillation heiß
 abfiltriert wurde. Das Filtrat in
 dem sich keine Urkalien vorfinden,
 ein weißes Produkt abschied würde
 ohne weiteres mit Natrium Karbo-
 nat alkalisch gemacht und mit
 Äther wiederholt stark ausgeschüt-
 telt. Der Niederschlag geht zur
 Gänze in die alkalische Lösung
 nach der Trennung der ätherischen

von der wässrigen alkalischen Flüssigkeit, wurde die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat geschüttelt und dann der Äther abdestilliert. Es hinterließ eine kristallinische, gelbliche Masse. Dieser Rückstand wurde mit wenig Benzol gelöst, am Rückfließkühler erwärmt und langsam der Kristallisation überlassen. Es schieden sich weisse, glänzende Nadeln ab, die nochmals aus Benzol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 147° zeigten. Die Vermutung, daß dieses Produkt vollständig rein sei, erwies

sich als irrig, wenn die Verbrennungen
des Körpers ergaben keine übereinstim-
menden Resultate; sich verbrennt
die Substanz sehr schwer.

Alle Arbeiten gingen nun dahin,
den Körper rein zu erhalten. Bei
dem Versuch ^{ihre} die Base mit Äther
zu extrahieren, blieb ein schwer-
löslicher Rückstand vom Schmelz-
punkt 141.5° . Ein Teil der Äther-
Extraktion wurde abgedampft und
aus der eingeengten Lösung kris-
tallisierten wieder weisse, lange
Nadeln. F. P. 147° . Trotzdem erwiesen
sich beide Körper als identisch,

Wenn bei einer weiteren Kondensation filtriert ich den nach der Wasserdampfdestillation ausfallenden Niederschlag sofort ab, und untersucht ihn getrennt. F. P. $141.5 - 147^{\circ}$

Der Körper liess sich schwer in Äther, verwandelt man ihn auch wie zur Fäulnis aus dem alkalischen Filtrat ausschütten konnte. Nach oftmaligen Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich lange, starke Nadeln, deren Schmelzpunkt 147° war.

Eine Probe dieser Substanz mit

Kalilauge im Verhältnis 2:3 versetzt
 und gekocht, speziell anfangs spüren
 von Benzaldehyd ab, die aber beim
 vollständig reinen Produkt nicht
 mehr nachweisbar waren. Bei wei-
 terem Erhitzen wird Salamisparier
 infolge entweichender Ammoniak-
 dämpfe geläut. Es bleibt etwas unge-
 löst. Ist beim Verdünnen mit
 Wasser tritt vollständige Lösung
 ein. Setzt man Löwen zu (mit. 2cc)
 so fällt wieder ein weißer flockiger
 Niederschlag, der an der Pflanze
 abgesaugt und getrocknet, einen
 Schmelzpunkt von 132° aufwies.

Aus heissem Wasser umkristallisiert,
stieg er auf 133° .

Um dieses Produkt F.P. 133° zu erkennen,
würde es mit 3% Kaliumpermanga-
nat versetzt. und spaltet beim Er-
wärmen Benzaldehyd ab. Es war
damit erwiesen, daß Zimmtsäure
vorliegt.

Es liefe vollständig reinen Körper,
der bei der Umsetzung mit Kali-
lange kein mit Ammoniak, aber
keinen Benzaldehyd erkennen liess,
beim Ansäuern sich mit Zimmt-
säure abschied, nicht in diesem
Produkt, was Anzeichen der Zimmt-

Säure vorliegen, worauf schon der
 Schmelzpunkt 147° hindeutet. ^{Schmelz} Durch
 die Bestimmung des Stickstoffgehaltes,
 die ich sowohl nach der mikro-
 himischen Bestimmungs-methode nach
 Pregl als ^{durch element.} die Bestimmung
 von Kohlenstoff und Wasserstoff nach
 dem Verfahren der Mikroelementar-
 analyse von Pregl wurde die Vermu-
 tung zweifellos bestätigt.

I. 5.010 mg Substanz gaben 0.433 cm^3
 Stickstoff bei 16° und 707 mm.

II.
 3.811 mg Substanz gaben 0.346 cm^3

Stickstoff bei 23° und 714 mm

III.

2.515 mg Substanz gaben 6.712 mg
Kohlendioxid und 1.391 mg Wasser

Berechnung: für $C_9 H_9 O N$.

Gefunden:

		I.	II.	III.
C	73.5	-	-	72.79
H	6.1	-	-	6.19
N	9.5	9.50 . . .	9.64 . .	-

Zur Identifizierung der Verbindung
mit dem Zimmtsäureamid wurde
außerdem noch eine möglichst

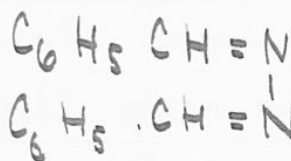
genaue Bestimmung der Zersetzungs-
 produkte beim Kochen mit konzentr.
 nitr. Kali lauge - 2 Teile KOH
 3 Teile Wasser - durchgeführt. Bei fünf-
 stündigem Kochen war so viel Ammon-
 iak abgespalten worden, daß der daraus
 berechnete Stickstoffgehalt 8.4 %
 betrug, also in annähernder Über-
 einstimmung mit dem Stickstoff-
 gehalt des Jinnertsäureanhydrids 9.5 %
 übereinstimmend stand.

Beim Ansäuern der nach dem Ab-
 destillieren des Ammoniakdampfes vor-
 handenen Lösung, fiel eine kristal-
 lisierte Substanz, die nach dem

Trocknen bei 133° schnell. Um die Stickstoffbestimmung auszuführen - durch Abspaltung von Ammoniak und Titration des abdestillierten Ammoniaks - wurden 0.2974 g Substanz mit Kalilauge $2:3$ gekocht. Die durch Titration ergebene Menge Ammoniak war 8.4% .

Zur näheren Bestätigung, daß die Kristalle vom Schmelzpunkt 133° , (falsch oben) Zinnmangan waren, wurde mit 3% Kaliumpermanganat versetzt, erhitzt in. Der sich abspaltende Perisaldehyd durch Wasser.

Dampf überdestilliert. Das übergegan-
gene Öl wurde mit Hydrazin sulfat
versetzt. Es bildeten sich gelbe
Kristalle, die einen F. P. ... 93° Zeig-
ten und somit Benzalasin waren.



Benzalasin

Wie sich aus den Analysen und
den Aufspaltungsprodukten ergibt,
muss daher das hier vorliegende
Produkt identisch sein mit dem
von J. van Rossum^{x)} ^{bezeichneten} "junnensäure-

^{x)} van Rossum, Zeitschrift f. Chemie und
Pharmazie 1866 S. 362

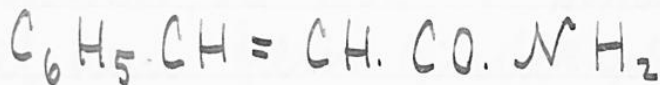
Amid, dargestellt aus Zimmtäure-
chlorid und concentrirtem Ammo-
niak. Rosin fand den Schmelz-
punkt der Verbindung bei 141.5° .
Guthewisch^{*)}, der die Verbindung
aus dem Zimmt-säure anhydrid
mit Ammoniak dargestellt hat,
gibt den Schmelzpunkt mit 147° an,
womit der Schmelzpunkt der hier
vorliegenden Verbindung überein-
stimmt, der übrigens bei dem zuerst
gewonnen Polystyrol auch bei
 141° beobachtet wurde.

Der Verbindung kommt somit die

*)

Guthewisch, Ber. d. S. ch. Ges. 34. 186 (1901.)

Formel



Art.

Löslichkeitsversuche zeigen, daß der Körper sich in heissem Wasser etwas löst, in kaltem Wasser nicht löslich ist. Äther löst die Verbindung ebenfalls wenig, Benzol, Aceton etwas mehr. Alkohol löst die Verbindung leicht auf.

Die bei der Aufarbeitung des Reaktions-
gemisches, wie Seite 48 erwähnt wurde,
auf dem Filter zurückgebliebene, harz-
ähnliche Masse wurde vollständig
getrocknet, fein zerrieben, und mit
Äther vier Stunden am Wasserbade
extrahiert. Rückstand und ätheri-
sche Lösung wurden getrennt behan-
delt.

2) Die ätherische Lösung wurde zur Besei-
tigung der gelblichen Färbung mit
Tierkohle gekocht, filtriert und der
Äther abdestilliert. Es bleibt ein öl-
förmiger ^{zähflüssiger} Rückstand, der mit Benzol

aufgenommen wurde. Aus der Benzol-
lösung schieden sich Kristalle vom
F.P. ... 147° aus. Sie bestanden aus dem
Rückstande nach anhaltendem Dime-
säureanhyd.

b.) Der Rückstand wurde mit Alkohol
aufgenommen, in der Wärme gelöst,
zur Entfärbung am Wasserbad
mit Tierkohle gekocht, dann filtriert
und der Kristallisation überlassen.
Es schied sich ein weiches, zum Teil
kristallinischer Körper ab, in
dem unter dem Mikroskop bei
starker Vergrößerung Kristallnadeln

sich erkennen lassen. F. P. 218-230°

Aus der Mutterlauge Kristallisierten nach sehr langem Stehen einige braune, besser ausgebildete Kristalle. F. P. 218°

Die nicht übereinstimmenden Resultate von Elementaranalysen, die mit dieser Substanz ausgeführt wurden und die Löslichkeitsversuche, deuten darauf hin, daß das harzartige Kondensationsprodukt kein einheitlicher Körper sei. Die harzähnliche Masse würde deshalb mit Benzol am Rückflußkühler erwärmt.

Es blieb hauptsächlich ein in Benzol unlöslicher Rückstand. Das gesamte kristallinische Produkt wurde nun in einem Extraktionsapparat mit Benzol zwei Stunden erwärmt. Aus der heißen Benzollösung schieden sich kleine weiße Nadeln ab, die aus der Trümpe abgesaugt und getrocknet wurden; der Schmelzpunkt lag bei $240-241^{\circ}$.

Das Filtrat rekrallisiert und schied ebenfalls noch feine Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt ab. F.P. $240-241^{\circ}$. Umkristallisiert aus Aceton, erhöht sich der Schmelzpunkt auf 248° .

Der in Benzol unlösliche Rückstand
 bestand aus kleinen, bräunlichen
 Kristallen, die getrocknet sind verflüchteten,
 einer nochmaligen Extraktion mit
 Benzol unter Köpfen wurden. Dieser
 Rückstand schmolz bei $206-213^{\circ}$, wurde
 jedoch seiner geringen Menge wegen
 nicht untersucht. Er betrug aus
 3.67 g harzartigem Produkt 0.0356 g.
 Der Körper löst sich sowohl in
 Äther als in Aceton schwer.
 Die aus der Benzol auskristalli-
 sierte, und durch Umkristallisieren
 aus Aceton gereinigte Substanz
 vom Schmelzpunkt 248° würde

der Elementaranalyse unterworfen.

I.

0.2038 g Substanz gaben 0.5855 g Kohlen-
dioxid und 0.1057 g Wasser.

II.

Mikroanalyse nach Pregl:

4.166 mg Substanz gaben 0.288 ml³
Stickstoff bei 19° und 709 mm.

Berechnung für $C_{25}H_{22}O_2N_2$... gefunden:

		T.	II.
C	78.5	-	78.37
H	5.8	-	5.80
N	7.3	7.54	-

Bei Prüfung der Konstitution wurde das Produkt wieder mit Kalilauge, im Verhältnis 2 Teile KOH zu 3 Teilen Wasser, gekocht. Dabei spaltet es Benzaldehyd ab, erkennbar an deutlichem Gerüche, und wird ammoniakfrei, was durch die alkalische Reaktion

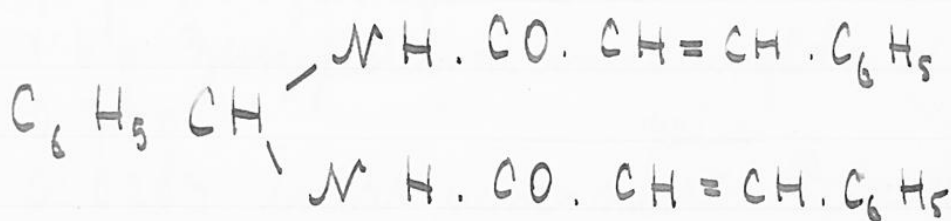
der Kämpfe erkennlich war. Auf Wassr.
 Zusatz löst sich auch die in der
 konzentrierten Kalilauge entstandene
 Trübung. Beim Ausäthern mit
 Halbpäure fällt ein weißer Nieder-
 schlag, der abgesaugt und getrocknet
 zunächst einen Schmelzpunkt von
 130° aufwies. Nach dem Umkristal-
 lisieren aus heissem Wasser jedoch
 auf 133° stieg. 3% Kaliumper-
 manganat spaltete beim Erwärmen
 aus dieser Substanz vom Schmelz-
 punkt 133° Benzaldehyd ab, womit
 im Hinblick auf den Schmelzpunkt
 der Beweis erbracht war, daß Zinn-

name vglag.

Die Löslichkeitsversuche des Körpers vom
 Schmelzpunkt 248° ergaben, daß
 die Verbindung in Alkohol ^{leicht} sehr
 leicht löst, besser in Chloroform,
 Aceton und Essig, Toluol löst
 noch ziemlich leicht, währenddem
 Benzol schwer löst. Äther ~~fast~~ nichts
 in Lösung bringt.

Nach der empirischen Formel
 $C_{25}H_{12}O_2N_2$ und den Ergebnissen
 der ^{Analysen} ~~Analysen~~ läßt sich für diesen
 Körper eine Konstitutionsformel

aufstellen, in der der Wasserstoff ~~Sauerstoff~~
 des Benzaldehyds durch 2 Reste
 des Zimmt säure anils ersetzt ist:



Man nennt diese Verbindung als
 Benzyliden diⁱcymanoyl anil
 bezeichnen.

Aus 6 g Reaktionsgemisch erhielt ich
min:

0.56 g	Zimmtsäureamid roh	F.P. 140°
0.38 g	Zimmtsäureamid rein.	F.P. 147°
2.7 g	harzartige Masse:	
1.6 g	Benzyliden dicinnamoylamid roh	
0.76 g	" " " " " " " "	rein
0.0203	nicht untersuchtes Produkt.	

Durch die auf Seite 19 erwähnte wässrige alkalische Flüssigkeit, die nach oftmaligem Ausschütteln mit Äther durch Abtrennen mit dem Scheidetrichter erhalten wurde, unterzog ich einer näheren Untersuchung.

Zu diesem Zwecke wurde die alkalische Flüssigkeit, von vielen Kondensationen, zuerst eingedunstet und dann mit Salzsäure angesäuert. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag, der wurde an der Pflanze abgesaugt, getrocknet und der Schmelzpunkt bei 85° gefunden. Aus heissem Wasser kristallisiert, schmilzt die Sub-

stauz bei 96° . Allen Anschein nach
dürfte ein Gemisch von Perzsäure
und Zinnssäure vorliegen. Um die
beiden Säuren zu trennen, wurde die
schwere Löslichkeit der Zinnssäure
in Schwefelkohlenstoff zu Hilfe
genommen. Die getrocknete Sikkstanz
würde mit Schwefelkohlenstoff erwärmt,
und filtriert. Am Filter blieb ein
unlöslicher Rückstand, der getrocknet
bei 133° schmolz. Es lag also
Zinnssäure vor. Das beim Verdun-
sten des Schwefelkohlenstoffs sich bil-
dende Produkt, reichte, im Vacuum
getrocknet, seinen Schmelzpunkt von

von 118° . Es wurde nochmals aus
heißem Wasser umkristallisiert und
schmolz nun bei 121.5° . Damit war
der Beweis für Benzoesäure erbracht.

Zur Bestätigung der Zinnstoffsäure
wurde wieder das Verhalten gegen
3% Permanganat geprüft. Die Ab-
spaltung des Benzaldehyds bestätig-
te sie.