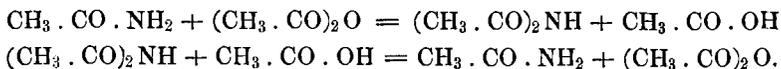


## 378. W. Hentschel: Ueber Diacetamid.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Das Diacetamid  $(C_2H_3O)_2NH$  ist bekanntlich schon von mehreren Chemikern nach verschiedenen Methoden dargestellt, stets aber nur in so geringfügiger Menge erhalten worden, dass eine genauere Untersuchung desselben oder gar seine Benutzung als Ausgangsmaterial völlig ausgeschlossen erschienen. So erhielt Linnemann<sup>1)</sup> den Körper aus Acetamid und Essigsäureanhydrid durch sechsständiges Erwärmen äquivalenter Mengen auf  $250^\circ$ ; Franchimont<sup>2)</sup> stellte durch Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluss eine kleine Quantität desselben dar.

Ich stellte fest, dass man das Natriumacetat weglassen kann; dass Essigsäureanhydrid schon bei Siedetemperatur auf Acetamid im gewünschten Sinne einwirkt, und nicht erst bei  $250^\circ$ , bei welcher Temperatur' vielmehr ein rascher Zerfall in Acetonitril und Essigsäure eintritt. Zur Darstellung von Diacetamid genügt es, Acetamid und Acetanhydrid zusammenzugießen, eine Zeit lang zu kochen und die flüchtigeren Producte unter gewöhnlichem Druck abzudestilliren: unter denselben befindet sich eine beträchtliche Menge von Acetonitril, dessen Bildung nicht zu verhindern ist, während der erstarrende Rückstand wesentlich aus Diacetamid besteht, von welchem auch unter verschiedenartigen Reactionsbedingungen stets etwa  $\frac{1}{3}$  der berechneten Menge entstand. Die Reinigung geschieht durch Rectificiren im stark luftverdünnten Raume, Auflösen in wasserfreiem Aether und Ausfällen des Acetamids durch Chlorwasserstoff nach den Angaben Strecker's welcher das Diacetamid zuerst erhielt. Für die Acetylirung des Acetamids scheint die Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids und somit das Abdestilliren der flüchtigeren Producte unter gewöhnlichem Druck erforderlich zu sein. Acetamid war jedoch stets noch vorhanden, wohl in Folge der rückläufigen Wechselwirkung der Reactionsproducte untereinander, da Eisessig in der That (s. u.) wieder auf Diacetamid einwirkt:



Die Menge des zurückbleibenden Acetamids ist indessen unter den obigen Bedingungen — Abdestilliren der flüchtigeren Theile unter gewöhnlichem Druck — nur eine sehr geringe.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Wiener Acad. (Math.-natw. Classe) 60, 2. Abthlg. S. 53 (1869).

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. 2, 344.

Auf Grund dieser Beobachtungen stellte ich Diacetamid nach dem folgenden empfehlenswerthen Verfahren dar. 600 g Acetamid und 1250 g Acetanhydrid werden  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rückfluss gekocht; hierauf destillirt man alles bis  $125^{\circ}$  Uebergehende ab. Der Rückstand wird aus dem Oelbade rectificirt, und die unter 10 mm bei ca.  $108$  bis  $109^{\circ}$  siedende Hauptmenge gesondert aufgefangen. Dieselbe bildet einen trocknen, weissen Krystallkuchen, welchen man im etwa 10-fachen Gewichte vollkommen reinen Aethers löst, worauf man durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Acetamid ausfällt. Von dem Niederschlage wird die überstehende klare Lösung abdecantirt und der Rest an der Saugpumpe filtrirt. Hierbei gesteht die ätherische Lösung durch die Abkühlung zu einem dicken Brei feiner, blendend weisser Nadelchen. Man kann alles aus Aether krystallisiren, da die mit Eis gekühlte ätherische Lösung das Diacetamid ziemlich vollständig ausscheidet; oder man entfernt den Aether auf dem Wasserbade. Auch in diesem Falle bleiben schöne, blendend weisse, lockere Krystallmassen im Rückstande — insgesamt etwa 300 g.

Dieses so vorbereitete Diacetamid schmilzt bei  $72$ — $77^{\circ}$  und lässt sich auch durch Vacuumdestillation nicht weiter reinigen. Es siedete unter gewöhnlichem Druck bei  $222.5$  —  $223.5^{\circ}$  (uncorr.), nicht, wie Gautier angiebt, bei  $210$ — $215^{\circ}$ ; unter 10 mm bei  $108$ — $108.5^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether auf  $77.5$ — $78^{\circ}$  erhöht. Zugleich verliert das Präparat den ihm anfänglich anhaftenden crotonsäureartigen Geruch und nimmt vollkommen neutrale Reaction an.

Da das Umkrystallisiren grösserer Mengen der Substanz aus Aether jedoch seine Schattenseiten hat, wurde zur Reinigung später ein anderes Verfahren eingeschlagen. Ich habe das von Acetamid vollkommen befreite Rohproduct mit ganz wenig Wasser übergossen und die Lösung mit etwas Baryumcarbonat so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis die Feuchtigkeit nahezu entfernt war. Der erkaltete Kuchen wurde zérrieben, im Vacuum getrocknet und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verjagen dieses letzteren erhält man völlig neutral reagirendes Diacetamid (Schmp.  $78^{\circ}$ ), chlorfrei und luftbeständig. Ein Ueberschuss von Wasser ist bei dieser Reinigung zu vermeiden. In dem Baryrückstand ist essigsaurer Baryt vorhanden.

Analysirt wurde ein durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigtes Diacetamid.

0.3372 g gaben 0.5870 g Kohlensäure und 0.2108 g Wasser.

0.2920 g gaben 35.2 ccm Stickstoff bei  $14^{\circ}$  und 744 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7NO_2$
C	47.47	47.52 pCt.
H	6.95	6.93 »
N	13.80	13.80 »

Das Diacetamid unterscheidet sich schon äusserlich durch seine feinen, nadelförmigen, vollkommen luftbeständigen Krystalle so sehr von dem zerfliesslichen Acetamid, dass es nicht mit diesem verwechselt werden kann. Sein Geruch ist kaum auffällig; es besitzt einen bitteren Geschmack. In wässriger Lösung ist es zwar vollkommen neutral, die Lösung wird aber bei fortgesetztem Kochen allmählich sauer.

Es wurde schon erwähnt, dass bei der Darstellung von Diacetamid nicht unbeträchtliche Mengen Acetonitril im Vorlauf auftreten. Unter Benutzung eines Hempel'schen Dephlegmators wurde das unter 100° Siedende gesondert aufgefangen und zwei Mal über geglühter Potasche rectificirt. Die erhaltene wasserklare Flüssigkeit siedete bei 81.5° und hatte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Acetonitrils.

0.1490 g gaben 0.3196 g Kohlensäure und 0.1020 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für. CH <sub>3</sub> CN
C	58.49	58.54 pCt.
H	7.60	7.32 >

Man muss den gesammten Vorgang der Bildung von Diacetamid sonach als eine von theilweisem Zerfall des Diacetamids in Acetonitril und Essigsäure (s. u.) begleitete, sowie unter Rückbildung von Acetamid aus den Reactionsproducten stattfindende Acetylierung des Acetamids auffassen.

Zu der Anschauungsweise, wonach Diacetamid unter Abspaltung von Ammoniak aus zwei Molekülen Acetamid und sonach unter Bildung von Ammoniumacetat zu Stande gekommen wäre, ist zu bemerken, dass Ammoniumacetat mit Acetanhydrid glatt und ohne Weiteres in Acetamid und Essigsäure übergeht, wie das Schulze<sup>1)</sup> nachgewiesen hat.

Verhalten des Diacetamids in der Hitze. Der Körper verbrennt mit nichtleuchtender Flamme. Auch bei gelinderer Wärme erleidet er eine Zersetzung, wie schon aus oben angeführten Thatsachen hervorgeht. Um diese Zersetzung näher kennen zu lernen, habe ich 5 g Diacetamid im Einschmelzrohr 2 Stunden auf 250° erhitzt. Aus der entstandenen, dunkelgefärbten leicht beweglichen und stark sauer reagirenden Flüssigkeit liessen sich durch Fractioniren leicht Acetonitril und Essigsäure isoliren; nach deren Abdestilliren hinterbleibt ein beim Erkalten erstarrender Rückstand, in welchem sich in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas Acetamid und Diacetamid nachweisen liessen. Das Auftreten von Acetamid ist die Folge der Einwirkung von zuerst gebildeter Essigsäure auf Diacetamid. Auch das Vorhandensein des letzteren im Rückstande erklärt sich aus der bei höherer Temperatur eintretenden Bildung desselben aus

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 27, 512.

Essigsäure und Acetonitril<sup>1)</sup> — also auch hier eine rückläufige Reaction. — Die saure Reaction in Folge des Zerfalls in Acetonitril und Essigsäure macht sich schon bemerkbar, wenn man eine Probe Diacetamid im Reagenzrohr während 5 Minuten in ein auf 150° erhitztes Oelbad taucht. — Bei noch höheren Wärmegraden, als den vorstehend genannten, vollzieht sich die Zersetzung des Diacetamids fast augenblicklich.

Der Verlauf eines solchen Versuchs wurde im V. Meyer'schen Dampflichteapparat verfolgt. Als Heizflüssigkeit diene das wenig oberhalb 300° siedende Diphenylcarbonat. Während des Versuchs wird die Luft in zwei annähernd gleichen Theilen verdrängt, deren erster, rasch austretender offenbar von der Verdampfung des Diacetamids, der andere dagegen vom Zerfall in Acetonitril und Essigsäure herrührt, welcher nach wenigen Minuten vollendet ist:

0.1125 g verdrängten 50.2 ccm bei 14.5° und 752 mm.

M = 53.9 pCt.

0.0634 g verdrängten 29.4 ccm unter gleichen Bedingungen.

M = 53.1 pCt.

Für Diacetamid ist M = 101, dasselbe bei 300° sonach in zwei Moleküle zerfallen.

Verhalten gegen Wasser. Die neutral reagierende wässrige Lösung von Diacetamid ist schon nach wenigen Stunden sauer, indem die Substanz unter Wasseraufnahme, freilich äusserst langsam, in Acetamid und Essigsäure übergeht. Beim Erwärmen erfolgt diese Zersetzung rascher. Eine normale wässrige Diacetamidlösung wurde in Proben von je 1 g in Röhrchen eingeschmolzen und in einem von aussen durch siedenden Methylalkohol erhitzten Wasserbade erwärmt. Nach je 2 Stunden wurde der Inhalt eines der Röhrchen mit folgendem Ergebnisse untersucht:

Dauer des Versuchs in Stunden	Wurde neutralisirt durch ccm halbnormales Ammoniak	Gebildete Essigsäure in Grammen	Zersetztes Diacetamid in Procenten
2	0.15	0.0045	7.3
4	0.28	0.0084	14.0
6	0.43	0.0129	21.5
8	0.55	0.0165	27.5
10	0.65	0.0195	32.5
12	0.80	0.0240	40.0

<sup>1)</sup> Gautier, Compt. rend. 67, 1255.

Die zur Zersetzung gelangenden Mengen Diacetamid sind eigenthümlicher Weise der Zeitdauer der Reaction proportional. Auch die letzte, 12 Stunden lang erhitzte Probe entwickelte in einem Azotometer eigener Construction, das in einer besonderen Notiz beschrieben werden soll, mit unterbromigsauerm Natron nur die bei der maassanalytischen Bestimmung in die Lösung in Form von Ammoniak eingetragene Menge Stickstoff, nämlich 5.5 ccm bei 15° und 741 mm, entsprechend 0.0063 g Stickstoff, während den obigen 0.8 ccm halbnormaler Ammoniaklösung 0.0065 g Stickstoff entsprechen. Hierbei ist zu bemerken, dass Diacetamid mit alkalischer Bromlösung eben so wenig wie Acetamid Stickstoff entwickelt. — Es folgt hieraus, dass sich beim Erhitzen von Diacetamid mit Wasser wenigstens innerhalb der hier eingehaltenen Zeitgrenzen kein Ammonsalz bildet, dass der Abbau des Moleküls vielmehr beim Acetamid stehen bleibt.

Um das letztere wirklich nachzuweisen und zugleich festzustellen, dass seine Bildung mit der von Essigsäure gleichen Schritt hält, wurden 10 ccm normale Diacetamidlösung etwa einen Tag lang im Wasserbade erwärmt, hierauf die eine Hälfte der Lösung titirt und die andere in sehr flacher Schaale auf dem Wasserbade rasch zur Trockene gebracht. Die erste Hälfte brauchte zur Sättigung 7.15 ccm halbnormales Ammoniak, entsprechend 0.215 g Essigsäure; der aus der zweiten Hälfte eingetrocknete Rückstand wurde in wasserfreiem Aether gelöst, und aus dieser Lösung durch Salzsäure 0.36 g salzsaures Acetamid ausgefällt. Auf 1 Mol. Essigsäure hatte sich also ziemlich genau 1 Mol. Acetamid gebildet.

Verhalten gegen Säuren. Sehr viel rascher erfolgt die Zersetzung wässriger Diacetamidlösung bei Gegenwart von Mineralsäuren, indem weiter noch 1 Mol. Wasser aufgenommen wird, was angesichts der über das Verhalten wässriger Acetamidlösungen bei Gegenwart von freien Mineralsäuren gesammelten Erfahrungen<sup>1)</sup> nicht anders zu erwarten war. Die schrittweise Bildung von Essigsäure in einem Gemisch von je 1 ccm frisch bereiteter normaler Diacetamidlösung mit 1 ccm Normalsalzsäure wurde sowohl bei Zimmertemperatur, als auch bei der Siedetemperatur des Methylalkohols verfolgt.

In der Kälte war die Zersetzung nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stunde nur bis zu 2 pCt. der gesammten Diacetamidmenge vorgeschritten; bei 65° geht dieselbe dagegen rasch von Statten. Während 2 ccm der obigen Mischung unmittelbar nach der Darstellung 9.9 ccm zehntelnormale Kalilösung erforderten, waren erforderlich: nach 15 Minuten 14.6 ccm dieser Lösung; nach 30 Minuten 16.9 ccm; nach 45 Minuten 17.9 ccm; nach 60 Minuten 18.5 ccm; nach 75 Minuten 18.8 ccm. Es

<sup>1)</sup> Ausführliches s. Ostwald, Journ. für prakt. Chemie 27, 1.

hatten sich somit nach einer Stunde 85 pCt. des gesammten in Lösung befindlichen Diacetamids zersetzt. Eine Probe, während einer Stunde erhitzt, entwickelte im Azotometer 3.8 ccm Stickstoff bei 12<sup>o</sup> und 746 mm — entsprechend 0.0044 g oder 31.4 pCt. der gesammten Stickstoffmenge, die in der Lösung erhalten war: so weit war also die Bildung von Ammonsalz bereits fortgeschritten.

In Betreff des Verhaltens von Diacetamid gegen concentrirte Säuren sei nur kurz erwähnt, dass Chlorwasserstoffgas bei Einwirkung auf Acetamid in höherer Temperatur neben anderen Körpern nach Strecker Diacetamid liefert; bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Diacetamid hat Franchimont Stickoxyd beobachtet; mit concentrirter Schwefelsäure nahm ich einen raschen Zerfall unter geringer Wärmeentbindung und unter Bildung von Essigsäure wahr. — Nach längerer Behandlung mit salpetriger Säure constatirte ich Zerfall des Diacetamids in wässriger Lösung unter Bildung von Essigsäure und Ammoniumnitrat. (Gefunden 34.4 pCt. Stickstoff; berechnet 35 pCt. Stickstoff.)

Diacetamid liefert Acetamid schon beim trockenen Erhitzen, als secundäre Folge des Zerfalls in Essigsäure und Acetonitril; rascher noch entsteht Acetamid bei Gegenwart von Eisessig, und dieses ist die Ursache davon, dass das Acetamid niemals vollständig in die Diacetverbindung übergeführt werden kann (s. o. die Darstellung des Diacetamids). Zum Nachweis des Sachverhalts wurde folgender Versuch ausgeführt. — Je 1 g Diacetamid wurden das eine Mal für sich, das andere Mal mit 2.5 g Eisessig im Einschmelzrohr eine Stunde auf 200<sup>o</sup> erhitzt. Nach dem Erkalten wurde auch die trockene Substanz mit 2.5 g Eisessig versetzt. Zu jeder der beiden Proben wurden nun 15 ccm Aether zugefügt und beide Lösungen mit Salzsäure gesättigt. Vom ausgefällten Acetamidchlorhydrat wurde getrennt und letzteres im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet. Schliesslich wurde beide Male in Wasser gelöst und mit Silberacetat gefällt.

Die trocken erhitzte Probe gab 0.0915 g Chlorsilber = 0.0609 g salzsaures Acetamid.

Die mit Eisessig erhitzte Probe gab 0.1710 g Chlorsilber = 0.1138 g salzsaures Acetamid.

Verhalten gegen Acetanhydrid. Aus der Thatsache, dass die Ausbeute an Diacetamid bei der Acetylierung von Acetamid unabhängig ist von dem grösseren oder geringeren Ueberschuss von Acetanhydrid — konnte man wohl schliessen, dass die beiden Körper unter gewöhnlichem Druck beim Kochen nicht auf einander einwirken. Ein directer Versuch bestätigte diese Schlussfolgerung, da das Diacetamid nach halbstündigem Kochen mit Acetamid in ziemlich unveränderter Menge zurück gewonnen wurde.

Verhalten gegen Kalihydrat. Die Erwartung, dass die Spaltung von Diacetamid unter dem Einfluss von wässrigem Alkali sehr rasch von Statten gehen werde, bestätigte sich durch den Versuch. Während die eben vereinigten Lösungen von 2 ccm normaler Diacetamidlösung und 2 ccm normaler Kalilösung noch 1.77 ccm normaler Oxalsäurelösung zur Sättigung brauchten — sind nach Verlauf von 5 Minuten nur noch 0.2 ccm Oxalsäurelösung erforderlich; nach Verlauf einer Viertelstunde bei Zimmertemperatur genügt ein Tropfen Oxalsäurelösung zur Ansäuerung. In der Wärme dürfte die Zersetzung augenblicklich erfolgen.

Mit alkalischer Bromlösung entwickelt auch die hier resultierende Lösung keinen Stickstoff — Beweis, dass die Zersetzung bloss bis zur Bildung von Acetamid fortschreitet.

Die Lösung enthielt neben Acetamid essigsäures Kali, da nach dem Einengen auf Silbernitratzusatz Silberacetat (gef. 64.03 pCt. Silber) ausfiel.

Verhalten gegen Ammoniak. Ammoniakgas scheint beim Hindurchleiten durch geschmolzenes Diacetamid bis 100° und auch bei noch etwas höherer Temperatur nicht einzuwirken.

Verhalten gegen metallisches Natrium. Da schon das Acetamid neben basischen bekanntlich auch saure Eigenschaften besitzt, konnte man bei dem Diacetamid, dem basische Eigenschaften abgehen, mit aller Bestimmtheit gesteigerte saure Eigenschaften voraussagen. Die Erscheinungen werden jedoch beim Diacetamid durch dessen Unbeständigkeit wesentlich beeinflusst. Mischt man äquivalente alkoholische Lösungen von Natrium und Diacetamid in der Kälte, so bleibt die Mischung bei 0° stundenlang klar und es findet auch auf Zusatz von Aether keine Ausscheidung einer Natriumverbindung statt; bei Zimmertemperatur erfolgt jedoch nach wenigen Minuten eine Trübung und die Lösung erstarrt im Laufe einer Stunde zum Krystallbrei — sofort, wenn man die ursprüngliche klare Lösung zum Kochen erhitzt; die Ausscheidung besteht aus Natriumacetat.

Dagegen gelingt die Darstellung der Natriumverbindung durch 10—12 stündiges Erwärmen der berechneten Menge Natrium, in Form feinen Drahtes, mit einer trockenen ätherischen Lösung von Diacetamid, am Rückflusskühler. Das zu verwendende Diacetamid muss rein sein, da eine Beimengung von Essigsäure das Natrium mit einem die weitere Einwirkung hemmenden Häutchen zu überziehen scheint. Statt des Aethers wurde auch Benzol benutzt, in welchem Diacetamid äusserst löslich ist. Das weisse Pulver, welches an die Stelle des Natriumdrahtes getreten war und mit Aether ausgewaschen wurde, ist die an feuchter Luft leicht zerfliessliche Natriumverbindung des Diacet-

amids, die auf dem Platinblech ohne zu schmelzen unter Aufschwellung verkohlt.

0.7053 g des weissen Pulvers, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, hinterliessen einen Glührückstand von 0.2895 g Natriumcarbonat = 17.81 pCt. Natrium. Ber. für  $C_4H_6NO_2Na$  = 18.70 pCt. Natrium. Das Deficit dürfte der Hygroscopicität der Substanz während des Wiegens zuzuschreiben sein.

Methyldiacetamid. Bildet sich zwar nicht beim blossen Kochen von überschüssigem Jodmethyl mit Diacetamidnatrium, wohl aber beim zweistündigen Erwärmen derselben im Einschmelzrohr auf  $120^{\circ}$ . Man filtrirt vom ausgeschiedenen Jodnatrium ab und rectificirt; der Siedepunkt liegt entsprechend den Angaben von A. W. v. Hofmann <sup>1)</sup> bei  $192-193^{\circ}$ . Das Methyldiacetamid mischt sich nicht mit Aether, wohl aber mit Wasser.

0.3176 g gaben 37.8 ccm Stickstoff bei  $19^{\circ}$  und 753.8 mm = 13.56 pCt. Stickstoff. Ber. für  $(CH_3)(C_2H_3O)_2N$  = 12.17 pCt. Stickstoff.

Triacetamid. Das Diacetamidnatrium gab beim längeren Erwärmen unter Rückfluss mit einer ätherischen oder benzolischen Lösung von Acetylchlorid oder Acetanhydrid Gemenge von Diacet- und Triacetamid, die sich durch Fractioniren im luftverdünnten Raume annähernd trennen liessen. Zuerst geht Triacetamid über, da es unter 14 mm bei  $93-94^{\circ}$  zu sieden scheint; dasselbe erstarrte zwar in der Kälte, schmolz aber schon rasch wieder bei Zimmertemperatur und unterscheidet sich somit, vorbehaltlich näherer Untersuchung, sehr wesentlich von einem bisher als Triacetamid (Schmp.  $77-78^{\circ}$ ) beschriebenen Präparat. Eine Stickstoffbestimmung gab 10.3 pCt. Stickstoff, in dem im Rückstand bleibenden festen Diacetamid waren 14.06 pCt. Stickstoff enthalten, während sich für Triacetamid  $(C_2H_3O)_3N$  = 9.7 pCt. Stickstoff, für Diacetamid 13.82 pCt. Stickstoff berechnen.

Das Studium des Diacetamids ist durch die mitgetheilten Beobachtungen keineswegs erschöpft; dasselbe wird von anderer Seite fortgesetzt werden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2731.