

# Dibutyramid und Dipropyltriazol mit seinen Salzen

(Ein neuer Weg zu ihrer Darstellung)

Von

W. Miller

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1915)

Durch die jüngst erschienene Arbeit<sup>1</sup> von Prof. Dr. K. Brunner über einen neuen Weg zur Darstellung sekundärer Säureamide wurde ich bestimmt zu untersuchen, ob diese selbe Reaktion auch für andere Anhydride der Fettsäurereihe durchführbar ist.

Die in der Folge zu besprechenden Reaktionen wurden mit *n*-Buttersäure, respektive ihrem Anhydrid als Ausgangsmaterial durchgeführt.<sup>2</sup>

Ich ließ in analoger Weise, wie dies für das Anhydrid der Essigsäure in der oben erwähnten Arbeit geschehen war, äquimolekulare Mengen von Buttersäureanhydrid und Kaliumcyanat auf einander einwirken, bei gleichzeitiger Anwesenheit

---

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin, Jahrg. 47 (1914), p. 2671.

<sup>2</sup> Es bildet sich Dibutyramid, welches J. Tarbouriech auf anderem Wege erhalten konnte (siehe. chem. Zentralblatt [1903], 11, p. 552).

von einer dem Anhydrid gleichen Menge trockenen Benzols als Verdünnungsmittel. Daß Einwirkung erfolgte, konnte an dem Entweichen von Kohlendioxyd festgestellt werden, welches bei Zimmertemperatur sehr träge vor sich ging und bis zum Erlöschen 5 Tage in Anspruch nahm.

Um die Reaktion vollständig zu Ende zu führen, wurde eine halbe Stunde auf 50° C. erwärmt und die sich neuerdings einstellende Kohlendioxydentwicklung durch Einleiten des einen vorgeschalteten Rückflußkühler durchtretenden Gases in stets erneuerte Bariumhydroxydlösung kontrolliert, wobei das Aufhören der Fällung von Bariumcarbonat als das Ende der Reaktion von Kaliumcyanat auf Anhydrid angesehen werden darf. Das mit Benzol weiter verdünnte Reaktionsgemisch konnte durch Filtration vom überschüssigen Kaliumcyanat und anderen ungelösten Salzurückständen getrennt werden. Das Filtrat wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation in seine Bestandteile gespalten, wobei bis zu einer Temperatur von 60° C. im wesentlichen Benzol überging, und bis 120° C. folgte das nicht in Reaktion getretene Buttersäureanhydrid.

Nach dem Unterbrechen der Destillation und dem Erkalten der rückständigen gelben Flüssigkeit erstarrte sie zu einem Krystallbrei, der abgesaugt rohes Dibutyramid mit dem Fp. 105° C. darstellte und noch den dem Buttersäureanhydrid eigentümlichen Geruch hatte. Da die Herstellung dieser Substanz nach dem eben erwähnten Verfahren verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nahm und ungünstige Ausbeuten lieferte, denn aus 36 g Anhydrid, 36 g Benzol, 9·23 g Kaliumcyanat konnte nur 1·75 g reines Diamid erzielt werden, stellte ich mit anders gewählten Konzentrationen unter Anwendung höherer Temperaturen verschiedene Versuche an, die zu folgender rationellen Darstellung dieses sekundären Säureamids führten.

Zu dem Ausgangsmaterial, 20 g frisch destilliertes Buttersäureanhydrid, welches sich in einem mit Rückflußkühler und angeschlossenen Calciumchloridrohr versehenem Erlenmeyerkolben befand, kam in Portionen zu zirka 1 g Kalium-

cyanat,<sup>1</sup> während die Temperatur am Ölbad auf 120° C. gesteigert wurde.

Die nun einsetzende Kohlendioxydentwicklung ist ungefähr nach 1 bis 1½ Stunden erschöpft, kann aber durch Hinzufügen der zweiten Portion Kaliumcyanat sofort wieder eingeleitet werden.

Nach fünf- bis sechsmaligem Eintragen von je 1 g Kaliumcyanat ist schließlich die Reaktion auch dadurch nicht mehr in Gang zu bringen und es ist nötig, aus dem Gemenge das fertig gebildete Dibutyramid zu entfernen. Dieses geschieht am besten durch rasches Absaugen von den Rückständen des Kaliumcyanats und Krystallisieren des Diamids aus seiner Lösung in unzersetztem Anhydrid (0° C), wobei durch guten Verschuß das Eindringen von Feuchtigkeit verhindert werden muß. Das ausgeschiedene Diamid wird abgesaugt, während das Filtrat mit frischem Kaliumcyanat analog wie oben in Reaktion zu bringen ist. Dieses Verfahren habe ich solange fortgesetzt, bis der weitaus größte Teil des Buttersäureanhydrids aufgearbeitet war und nur mehr geringe Mengen einer braungelben Flüssigkeit zurückblieben.

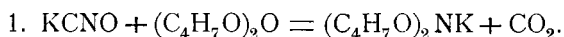
Diese erstarrte sofort nach dem Erkalten und zeigte deutlichen Estergeruch, durch Extraktion mit Benzol konnte der organische Teil von den Kalisalzen getrennt werden. Weiters lieferte eine fraktionierte Krystallisation daraus als wesentlichen Bestandteil Dibutyramid Fp. 108° C. und geringe Mengen einer Substanz, die sich beim langsamen Erhitzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, gelb, orange und rot färbte, um schließlich unter teilweiser Verkohlung zu sublimieren. Durch Vereinigung der einzelnen Portionen, die im Verlauf des Prozesses zur Abscheidung gebracht wurden, erhielt ich aus 20 g Anhydrid 9·20 g Dibutyramid.

Die Theorie dieses Vorganges wird in der eingangs erwähnten Arbeit von K. Brunner klargestellt und dafür folgendes Reaktionsschema nachgewiesen.

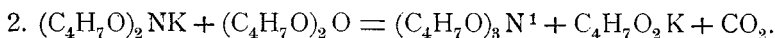
---

<sup>1</sup> Es war notwendig, das zur Verwendung kommende Kaliumcyanat nach der Vorschrift von Erdmann umzukrystallisieren, dieses gereinigte Salz fein zu pulverisieren und es noch einige Zeit im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen zu lassen, um alle Feuchtigkeit zu entfernen.

In einer ersten Phase wird der Brückensauerstoff des Anhydrids bei der Einwirkung von Kaliumcyanat durch die Gruppe  $\text{>NK}$  unter Abspaltung von Kohlendioxyd ersetzt.



Auf dieses Kalisalz wirkt neuerdings Anhydrid ein. Es bildet sich ein dem Tributylamid isomerer Körper, Kohlendioxyd und buttersaures Kalium.



In Reaktion treten somit 1 Mol. Kaliumcyanat mit 2 Mol. Anhydrid unter Bildung von 1 Mol. Dibutylamid. Es würden also theoretisch aus 20 g Anhydrid 9.96 g Diamid erhalten werden können, von welchem Werte 92.5% erzielt wurden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus warmem Petroleumäther gereinigt, war der Schmelzpunkt 108° C.

6.255 mg Substanz gaben 14.052 mg Kohlendioxyd und 5.353 mg Wasser. 3.858 mg Substanz 0.328 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 18° C. und 716 mm Druck. Die zweite Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt mit 0.3103 g Substanz und das gebildete Ammoniak in 30.30 cm<sup>3</sup> n/10 HCl absorbiert und mit 11.65 cm<sup>3</sup> n/10 KOH zurücktitriert.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N
C .....	61.27	61.08
H .....	9.51	9.64
N .....	9.18 8.82	8.91

Dibutylamid ist in reinstem Zustande weiß, krystallinisch und vollkommen geruchlos. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich schwer in Petroleumäther, dagegen leicht in Alkohol und Benzol. Aus diesem letzteren Lösungsmittel erhält man beim langsamen Verdunsten desselben große, nadelförmige Krystallbüschel, die aber nicht reines Diamid sind, sondern

<sup>1</sup> Zersetzt sich unter Einwirkung von Wasser in Dibutylamid und *n*-Buttersäure.

wahrscheinlich mitkristallisiertes Benzol enthalten, denn ihr Fp. war bei zirka 80° C. In alkalischer Lösung spaltet dieses Diamid leicht und quantitativ Stickstoff als Ammoniak ab. Um das so gewonnene Dibutyramid in Dipropyltriazol überzuführen, schlug ich einen Weg ein, der vor dem von Stollé<sup>1</sup> angegebenen den Vorzug der größeren Einfachheit und besseren Ausbeute hat. Als Ausgangsmaterial wurde das oben erwähnte Dibutyramid gewählt und durch Einwirkung auf salzsaures Semicarbazid die gewünschte Reaktion erzielt. Der erste diesbezügliche Versuch wurde in derselben Weise, wie dies K. Brunner für die Darstellung von Dimethyltriazol aus Diacetamid getan hatte, angestellt. So zwar, daß äquivalente Mengen der Reagentien in Lösung (in diesem Falle mußte wegen der Unlöslichkeit des Diamids in Wasser verdünnter Alkohol genommen werden) durch mehrere Tage aufeinander einwirkten. Dabei kann der Fortschritt der Reaktion an der Abscheidung von Hydrazodicarbonamid verfolgt werden. Dieser betrug bei 1·2 g ursprünglich in Lösung gebrachten Diamids nach achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur und späterem mehrstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade 0·22 g.

Da auf diese Weise der Vorgang zu langsam verlief, versuchte ich auf anderem Wege zum Ziele zu kommen.

Die Reaktion gelang bei direkter Einwirkung von Dibutyramid auf die doppelt molekulare Menge salzsauren Semicarbazids unter Anwendung jener Menge buttersauren Kalkes, die gerade hinreicht, um die aus dem Semicarbazidchlorhydrat freiwerdende Salzsäure zu binden.

Die vollkommen trockene und fein pulverisierte Mischung wird in einen Erlenmeyerkolben eingeführt und dieser zum

---

<sup>1</sup> Er ging aus von Dibutyrylhydrazid und Chlorzinkammoniak, welche Körper er bei 250° C. 3 Stunden aufeinander einwirken ließ. Aus der mit Natriumhydroxyd und Alkohol in Lösung gebrachten Schmelze wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, dieser vertrieben und die Lösung mit Natriumcarbonat eingedampft. Das abgeschiedene ölige Triazol war nach wiederholtem Ausziehen mit Äther und Alkohol fähig, durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat ein verhältnismäßig reines Silbersalz zu geben, welches, in Äther suspendiert und daraus das Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt, reines Triazol lieferte. Siehe Journal für prakt. Chemie, 69, 493.

Schutz gegen Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorcalciumröhr verschlossen. Der so beschriebene Kolben wird auf dem Ölbad einer langsamen Temperatursteigerung ausgesetzt, wobei es auffällt, daß Diamid bei Temperaturen, die in der Nähe seines Schmelzpunktes liegen, schon merklich zu sublimieren beginnt, um sich an den kälteren Stellen des Kolbens zu verdichten, bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 130° C. abzuschmelzen und den ganzen Inhalt zum Sintern zu bringen. Die erhaltene teigige Masse ist während des Vorganges öfters gründlich durchzurühren. Das Ende der Reaktion ist nach siebenstündigem Erhitzen mit Sicherheit zu erwarten.

Der Kolbeninhalt besteht nun im wesentlichen aus Dipropyltriazol, Calciumchlorid, buttersaurem Kalk und Hydrazodicarbonamid. Die Trennung dieses letzteren Körpers von den übrigen Bestandteilen ist leicht zu bewirken, wenn man seine sehr geringe Löslichkeit in kaltem Wasser benützt.

Das nach Zugabe von Wasser abgesaugte Hydrazodicarbonamid wurde mit Äther und Alkohol gewaschen und nochmals umkrystallisiert. Es hatte nach dem Trocknen den Fp. 246° C.

0·1393 g Substanz gaben 63·2  $cm^3$  Stickstoff bei 23° C. und 705 mm.

Somit in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_2H_6O_2N_4$
N .....	47·56	47·45

Nun ist das letzterwähnte Filtrat mit Natriumcarbonat alkalisch zu machen und vollkommen einzudampfen, wobei sich ein gelbes, dickflüssiges Öl abscheidet, dessen Stickstoffgehalt näherungsweise mit dem des Dipropyltriazols stimmt. Es ist zweckmäßig, die Ölschichte von den festen Rückständen zu trennen und diese gesondert im Extraktionsapparat mit Äther ausziehen, nachdem sie 2 Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet worden sind. Das direkt abgeschiedene, ölige Triazol, mit der ätherischen Lösung vereinigt, gibt beim Erwärmen in größerer

Verdünnung eine klare Lösung, die aber nach dem Erkalten und teilweisem Verdunsten des Äthers eine Krystallabscheidung zeigt, deren Gewicht nur gering war.

Diese Substanz hatte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther einen Fp.  $155^{\circ}\text{C}$ . und einen Stickstoffgehalt von  $18.92\%$ . Wegen ihrer geringen zur Verfügung gestandenen Menge konnte nur gefunden werden, daß sie nach dem Kochen mit verdünnter Kalilauge Silbernitratlösung in der Wärme reduzierte.

Das in ätherischer Lösung gebliebene Triazol wird bei Zimmertemperatur im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene, noch schwach gelblich gefärbte Öl der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. In der folgenden Tabelle seien die wesentlichen Daten der einzelnen Fraktionen angeführt.

Der Destillationsdruck war  $12\text{ mm}$  Quecksilber.

	Temperatur in Grad C.	Verhalten nach der Destillation	Verhalten auf Silbernitrat	Fp.
I. Fraktion . . . .	175—185	bleibt flüssig	reduziert	—
II. Fraktion . . . .	185—200	nach zirka 10 Minuten fest	nicht	$55^{\circ}\text{C}$ .
III. Fraktion . . . .	über 200	erstarrt sofort	nicht	$62^{\circ}\text{C}$ .

Der dritte Anteil, versuchsweise nochmals destilliert, ergab wiederum zwei Fraktionen, die die Schmelzpunkte  $58$  und  $62^{\circ}\text{C}$ . aufwiesen; namentlich die letztere scheint dem reinen Dipropyltriazol, das nach den Untersuchungen von Stollé einen Schmelzpunkt von  $70^{\circ}\text{C}$ . haben soll, am nächsten zu kommen.

Wegen ihrer reduzierenden Eigenschaften schien es mir besser, die oben erwähnte erste Fraktion für die Darstellung von reinem Triazol nicht weiter zu berücksichtigen und dazu nur Fraktion 2 und 3 zu verwenden. Das Umkrystallisieren des Dipropyltriazols gelingt nur beim Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit, weil es sich in Gegenwart der geringsten Mengen Wassers nicht in festen Krystallen, sondern

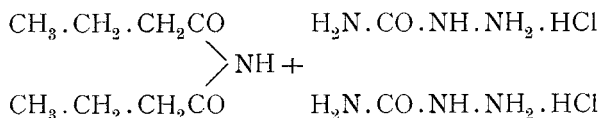
in öligen Tröpfchen aus seiner Lösung abscheidet. Hat die Substanz die gewünschte Trockenheit im Exsikkator erreicht, so wird sie mit der nötigen Menge Petroleumäther überschichtet (in einem Kolben) und dieser an einen vorbereiteten, mit Trockenröhre versehenen Rückflußkühler gesteckt. Der Inhalt ist solange zum Kochen auf dem Wasserbad zu erhitzen, bis auch nach kräftigem Umschütteln keine Trübung, die von noch nicht gelöstem, tropfenförmig im Lösungsmittel suspendiertem Triazol herrührt, mehr erfolgt. Nach der vollständigen Lösung wird der Kolben vom Kühler abgenommen, wieder gegen Luftfeuchtigkeit geschützt und die Substanz in der Kältemischung, wozu die Verwendung von Kochsalz und Eis genügt, zum Krystallisieren gebracht. Es wurde dann durch wiederholtes Dekantieren mit Petroleumäther weiter gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz hatte dann einen Schmelzpunkt von 65° C. Nach nochmaligem Umkrystallisieren erreichte er den konstanten Wert Fp. 67·5° C. (nicht korr.).

0·2219 g Substanz gaben 0·5114 g Kohlendioxyd und 0·1979 g Wasser.  
0·13745 g Substanz gaben 34·6 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 14° C. und 708·5 mm.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>
C .....	62·85	62·74
H .....	9·90	9·80
N .....	27·44	27·45

Wenn bei der Bildung von Dipropyltriazol die Reaktion so gedeutet wird, daß 1 M. Dibutyramid + 2 M. Semicarbazidchlorhydrat = 1 M. Hydrazodicarbonamid + 1 M. Dipropyltriazol + 2 M. Salzsäure entsprechend der Gleichung:







### Dipropyltriazolsilber.

Seine Darstellung beruht auf Ausfällung des in wässriger Lösung befindlichen Triazols durch Silbernitrat. Da das Silbersalz in der freiwerdenden Salpetersäure etwas löslich ist, vermehrt sich der Niederschlag durch vorsichtige Neutralisation mit Ammoniak wesentlich. Das abgesaugte Salz ist vollkommen amorph und mußte zu seiner Reinigung der Krystallisation unterworfen werden. Ich löste es zu diesem Zwecke in verdünnter Salpetersäure und fällte sehr langsam mit Ammoniak, um es nach kurzer Zeit durch Zusatz von weiteren Mengen des letzterwähnten Reagens unter gelindem Erwärmen wieder in Lösung zu bringen. Beim Erkalten und Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich reines, krystallisiertes Dipropyltriazolsilber aus.

0·2572 g Substanz gaben 0·1071 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}N_3Ag$
Ag .....	41·64	41·51

### Dipropyltriazolquecksilber

erhielt ich in ganz analoger Weise wie das Silbersalz durch Fällung mit Quecksilberchlorid als amorphem, nach längerem Stehen aber krystallisierenden Niederschlag.

0·4213 g Substanz gaben 0·2589 g Quecksilbersulfid<sup>1</sup> und 0·2613 g Silberchlorid.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Formel <sup>2</sup>
Hg .....	52·94	52·86
Cl .....	15·35	14·95

<sup>1</sup> Die Quecksilber- und Chlorbestimmung gelingt aus ein und derselben Salzmenge, wenn ihre verdünnte salpetersaure Lösung nach der Ausfällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff und Abfiltrieren des zu wägenden Niederschlages, durch chlorfreies Natriumcarbonat neutralisiert und der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen mit verdünnter Wasserstoffperoxydlösung zerstört wird. In der so vom Schwefel befreiten Flüssigkeit fällte ich das Chlor mit Silbernitrat.

<sup>2</sup>  $2(C_8H_{14}N_3Hg.Cl) + 2(C_8H_{14}N_3Hg.Cl + HCl) + HgCl_2$ .

**Salzsaures Dipropyltriazol**

erhielt ich aus obigem Quecksilbersalz durch Behandlung desselben in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelquecksilber befreite Lösung ließ ich im Vakuum-exsikkator eindampfen. Nach wiederholtem Befeuchten und Verdunsten war das Salz rein und krystallisierte in oktaeder-ähnlichen Formen aus. Fp. 133° C.

0·1537 g Substanz ergaben 0·1157 g Silberchlorid.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_3Cl$
Cl.....	18·61	18·71