

Zur Kenntnis der Diacylamine

II. Mitteilung¹

Darstellung von Dipropionamid und Diisobutyramid

Von

Karl Brunner, Rudolf Grüner und Zděnka Beneš

(Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck,
Vorstand Prof. Philipp)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

Die Diacylamine (sekundäre Säureamide) sind im allgemeinen schwerer zugänglich als die primären Säureamide und werden fast ausschließlich aus Monamiden oder Nitrilen dargestellt. Karl Brunner² gelang es analog der Wurtz'schen Methode³ (Erhitzen von zyansaurem Äthyl mit Essigsäureanhydrid) sekundäre Säureamide durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Kaliumzyanat darzustellen. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode ergibt sich sowohl aus den Arbeiten von W. Miller⁴ als auch aus vorliegender über Dipropionamid und der darauf folgenden über Diisobutyramid.

Darstellung von Dipropionamid.

Ausgeführt von R. Grüner.

Propionsäureanhydrid (30 g) werden mit käuflichem Kaliumzyanat (20 g, gepulvert, getrocknet) in einem Kolben mit Rückflußkühler und vorgelegtem Chlorcalciumrohr 4 bis 5 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Der gelblich gefärbte Krystallbrei, der öfters umgerührt wird, läßt nach 3 bis 3¹/₂ Stunden keinerlei Kohlensäureentwicklung mehr erkennen. Das Reaktionsgemisch wird nach Ablauf der Einwirkungsdauer mit getrocknetem Benzol (60 g) abermals 4 bis 5 Stunden, so wie früher erhitzt, wobei Dipropionamid in Lösung geht und Kaliumzyanat und propionsaures Kalium zurückbleiben. Von diesen ungelösten Salzen wird abfiltriert (Warmwassertrichter) und mit heißem Benzol ausgewaschen.

Nach 24stündigem Stehenlassen scheidet sich Dipropionamid aus dem klaren, schwach gelb gefärbten Filtrat krystallinisch aus.

¹ I. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 45, 70 (1924).

² Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 47, 2671 (1914).

³ Jahresber. d. Chemie (1854), 566.

⁴ Monatshefte für Chemie, 36, 929 (1915).

Um die in der Mutterlauge des abgeseugten Dipropionamids noch vorhandenen kleinen Mengen von unzersetztem Propionsäureanhydrid vollständig in Diacylamid überzuführen, wird nochmals mit Kaliumcyanat (10 g) in der früher beschriebenen Weise erhitzt, filtriert und auskrystallisieren gelassen. Die vereinigten Krystallausscheidungen werden über Paraffin und Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, um anhaftende Propionsäure, beziehungsweise Benzol zu entfernen, und dann aus Äther mehrmals umkrystallisiert.

Die Ausbeute an ungereinigtem Dipropionamid betrug 61 v. H., an gereinigtem 54·5 v. H. der theoretischen Menge.

Eigenschaften des Dipropionamids.

Das nach der Brunner'schen Methode dargestellte Dipropionamid stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Otto und Tröger¹ dargestellten überein und bildet stark seidenglänzende, farblose, nadelförmige Gebilde; es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Wasser und in Äther, unlöslich in Ligroin. Die gegen Lackmus neutral reagierende wässrige Lösung von Dipropionamid wird nach längerem Stehen, schneller durch Erhitzen sauer, was auf die hydrolytische Spaltung des Dipropionamids zurückzuführen ist.

Es schmilzt bei 154° und sublimiert zum Teil schon ab 100°. Das zuletzt durch Sublimation gereinigte Produkt ergab folgende Zusammensetzung:

8·580 mg Substanz gaben 0·870 cm³ N, bei 714 mm und 22° (nach Pregl).

0·3002 g » » 0·6153 g CO₂ und 0·2349 g H₂O.

Ber. f. C₆H₁₁O₂N: 55·77 C, 8·59 H, 10·83⁰/₁₀ N;

get.: 55·89 C, 8·69 H, 11·02⁰/₁₀ N.

Als weiterer Beweis für die Anwendbarkeit der Brunner'schen Methode sei noch die Darstellung von Diisobutyramid, ausgeführt von Zdenka Beneš, erwähnt;

Beneš erhielt bei analoger Versuchsanordnung durch fünfständiges Erhitzen von 2 Mol Isobuttersäureanhydrid und 1 Mol Kaliumcyanat im mit Xylol beschickten V. Meyer'schen Luftbad (138 bis 140°) Diisobutyramid, das nach der Lösung in Benzol, Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 174° zeigt.

In seinen Eigenschaften stimmt das auf diese Weise dargestellte Diisobutyramid mit dem von A. W. Hofmann² beschriebenem vollständig überein.

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 23, 761 (1890).

² » » » » » 15, 982 (1882).