

Zeit keine vollständige Auflösung in Wasser mehr erfolgt. Aus der Lösung fällt das Silbersalz als scharlachrother flockiger Niederschlag, das Baryt-Salz hellgelb; das letztere liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ebenso gefärbte, dünne biegsame, seidglänzende Nadeln, die bei 100° roth werden. Alle Salze sind in Wasser sehr schwer löslich.

Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen scheint das Binitro-βNaphthol ebenso wenig einzugehen, wie sein Isomeres aus αNaphthol.

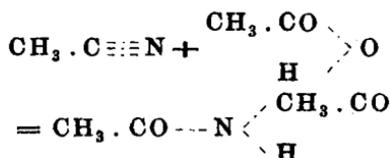
Wir haben begonnen, uns mit den durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure u. s. w. entstehenden Körpern zu beschäftigen und hoffen durch Vergleichung derselben mit den von Martins und Griefs aus Binitro-αNaphthol erhaltenen Producten*) weitere Anhaltspunkte zur Bestimmung der Constitution der Naphtalin-Abkömmlinge zu gewinnen,

239. H. Wichelhaus: Ueber die Acetyl-Abkömmlinge des Ammoniaks.

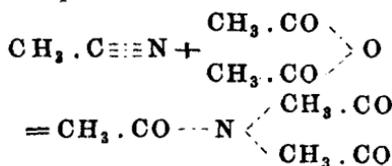
(Vorgetr. vom Verfasser.)

Im Vergleich zu den Aethyl- u. s. w. Abkömmlingen des Ammoniaks sind diejenigen, welche Acetyl oder andere Säure-Radicale an Stelle der Wasserstoff-Atome enthalten, wenig untersucht. Man besitzt nicht eine einzige bis zur vollständigen Ersetzung des Wasserstoffs durchgeführte Reihe: dem Acetamid reiht sich ein Diacetamid an, das kaum gekannt ist und das Triacetamid fehlt bisher vollständig.

Doch liegt in einer der Bildungsweisen von Diacetamid die Andeutung, wie das Endglied der Reihe zu erhalten sei und ich will gleich bezüglich des ersteren erwähnen, dass dies nach meinen Erfahrungen die beste Methode der Darstellung desselben ist. Sie rührt von Kekulé her**) und besteht im Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäure: -



Diesem Vorgange entsprechend deutet sich an:



*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 134, 377.

**) Lehrb. I, 574.

und in der That erhält man Triacetamid durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäure-Anhydrid.

Die Reaction geht nicht so leicht von Statten, wie mit Essigsäurehydrat; man muss viele Stunden die Temperatur auf mindestens 200° erhalten und hat doch jedesmal nur eine sehr geringe Ausbeute an krystallisirter Substanz, die nach dem Abdestilliren des überschüssigen Essigsäure-Anhydrids allmählig erstarrt und durch Umkrystallisiren aus trockenem Aether gereinigt wird. Das Ansehen und Verhalten der so erhaltenen Krystalle — kleiner, weisser, leicht zusammenballender und biegsamer Nadeln — war demjenigen des Diacetamids sehr ähnlich und da ich ausserdem fand, dass die Schmelzpunkte beider dicht bei einander liegen, so musste erst die Analyse bestätigen, dass die Zusammensetzung des aus Acetonitril und Essigsäure entstehenden Körpers wirklich der Formel $(C_3H_3O)_2NH$ entspricht und dafs der andere Triacetamid ist.

Gefunden wurde für letzteres:

9,69 pCt. N.; berechnet 9,79 pCt. N.

Dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 78 bis 79° und erstarrt erst bei einer weit niedrigeren Temperatur; Diacetamid schmilzt bei 74 bis 75° und Acetamid, wie bekannt, bei 78° ; die Schmelzpunkte aller drei Körper liegen also dicht bei einander. Auch in anderer Beziehung sind dieselben leicht zu verwechseln; denn wenn auch das Diacetamid in der Kälte Silberoxyd zu einem ihm eigenthümlichen Salze löst, ähnlich wie Acetamid, während Triacetamid sich wie ein Säure-Anhydrid verhält und zunächst keine salzartigen Verbindungen bildet, so entstehen bei gelindem Erwärmen aus allen dreien essigsäure Salze. Eigenthümlich bleibt aber dem Acetamid der bekannte Geruch und dem Triacetamid die neutrale Reaction in Lösung, während Diacetamid am deutlichsten röthet.

Bei der Darstellung dieser Körper leitete mich die Hoffnung, gewisse Reactionen mit denselben vollziehen zu können, die ich hier kurz andeuten will. Zunächst schien es von Interesse, zu sehen, wie sich das Diacetamid gegen wasserentziehende Mittel verhalten würde; denn wenn aus dem Acetamid die Elemente des Wassers so entnommen werden, dass durch weiteren Zusammentritt von Kohlenstoff und Stickstoff die Cyangruppe entsteht und Acetonitril resultirt, so war bei entsprechendem Verhalten des Diacetamids, das nur 1 Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden enthält, eine gleichzeitige Verkettung der Kohlenstoff-Gruppen wahrscheinlich. Statt dessen aber spaltet sich dasselbe, wie der Versuch gezeigt hat, unter dem Einflusse von Phosphorsäure-Anhydrid in seine Generatoren: Acetonitril und Essigsäure, resp. deren Anhydrid.

Eine weite Aussicht schien sich ferner an die Versuche zu knüpfen, in die Molecüle des Acetamids u. s. w. Wasserstoff einzu-

schieben. Wenn nämlich das Acetamid: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ fähig ist, Wasserstoff in derselben Weise aufzunehmen, wie z. B. Aceton: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, so muß dem Isoalkohol des letzteren entsprechend,

ein Amido-Alkohol entstehen. Dieser amidirte Alkohol: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$

ist mit grösster Wahrscheinlichkeit*) Nichts anderes, als das bekannte Aldehyd-Ammoniak und eröffnet, wenn man ihn als Oxäthylamin bezeichnet, eine besondere Reihe von Abkömmlingen des Ammoniaks, zu der Diacetamid und Triacetamid die weiteren Glieder Dioxäthylamin und Trioxäthylamin liefern müssen.

Was nun die Einschiebung von Wasserstoff in diese Körper betrifft, so muss, wie mir unzweifelhaft geworden ist, von dem Arbeiten in wässriger Lösung abgesehen werden, weil die betreffenden Verbindungen zu empfindlich sind. Man kann aber den Wasserstoff trocken entwickeln, z. B. aus dem Acetamid selbst, indem man dasselbe mit Natrium oder auch Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt und wenn man sich auf den Geruch verlassen wollte, so wird man bei Anstellung des Versuchs sagen: es entsteht Aldehyd-Ammoniak. Es hat mir aber bisher nicht gelingen wollen, dies weiter festzustellen, geschweige denn eine brauchbare Methode zur Gewinnung der Oxäthyl- aus den Acetyl-Verbindungen zu finden.

Vielleicht führt das beständigere Benzamid zu Resultaten; was ich zunächst versuchen werde. Es lässt sich nicht verkennen, dass der Schwierigkeit, diese Umwandlungen zu Wege zu bringen, ihre Wichtigkeit gleichkommt. Denn nehmen wir einmal an, das Reductions-Product des Acetamids sei Aldehyd-Ammoniak, so haben Dioxäthyl-, Trioxäthylamin und ihre Homologen jedenfalls eine grosse Zukunft. Abgesehen von den anderen interessanten Umwandlungen des Aldehyd-Ammoniaks scheint es mit Rücksicht darauf, dass das von Ador und Baeyer aus demselben erhaltene Aldehydin**) identisch mit Collidin, einer Base der den Alkaloiden in mancher Beziehung nahe kommenden Reihe, ist, nicht allzukühn, zu sagen: die hier angedeuteten Körper werden bei entsprechenden Verwandlungen die wahren Alcaloide liefern.

240. C. Huber: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 13. October; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die schon vor drei Jahren von mir durch Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Nikotin erhaltene Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ist nicht, wie ich in meiner vorläufigen Notiz angab, eine Amidosäure, sondern: Pyridincarbonensäure.

Das Ausführlichere darüber werde ich demnächst mittheilen.

*) Vgl. bes. Erlenmeyer, Lehrb. S. 307.

**) Diese Ber. 1, 189.