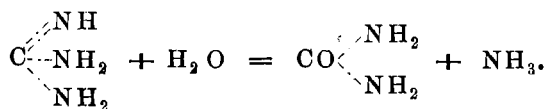


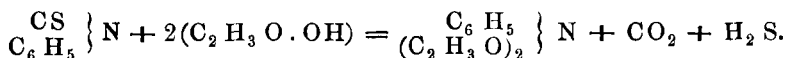
Elemente des Wassers sich in Harnstoff und Ammoniak spaltet; ersterer zerfällt unter weiterer Aufnahme von Wasser in CO_2 und 2NH_3 .



183. E. A. Letts aus London: Neue Bildungsweisen der Amide und Nitrile.

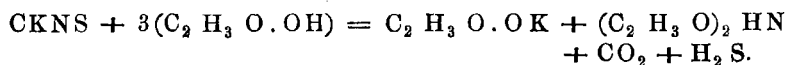
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXI; vorgetr. in der Sitzung vom 24. Juni.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Prof. Hofmann*) gezeigt, dass sich das Phenylsenföl durch die Einwirkung von Essigsäurehydrat in geschlossenen Röhren unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in Phenyldiacetamid verwandelt.



Angesichts dieses Ergebnisses warf sich die Frage auf, wie sich die Schwefelcyanmetalle unter ähnlichen Bedingungen verhalten würden. Ich habe, von Hrn. Prof. Hofmann veranlasst, dieses Verhalten einer experimentalen Prüfung unterworfen.

Einwirkung der Essigsäure auf Schwefelcyankalium. Wenn die Einwirkung der Essigsäure auf Kaliumsulfocyanat in ähnlichem Sinne verlief, wie bei dem Senföl, so durfte man erwarten, dass sich aus 1 Mol. Sulfocyanat und 3 Mol. Essigsäure 1 Mol. Kaliumacetat und 1 Mol. Diacetamid unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bilden würde.



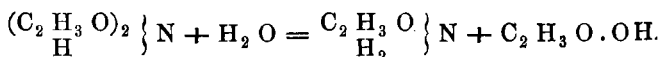
Die Reaction verläuft indessen in anderer Weise.

Als ich mich zuerst mit diesen Versuchen beschäftigte, liess ich die Essigsäure unter Druck auf das Schwefelcyankalium einwirken. Es zeigte sich jedoch alsbald, dass dieses nicht nöthig ist und dass längeres Kochen der Mischung in einem Kolben mit Rückflusskühler vollkommen ausreicht.

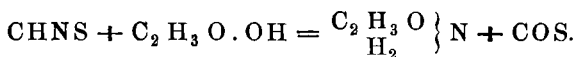
Gepulvertes Schwefelcyankalium löst sich mit Leichtigkeit in siedender Essigsäure. Augenblicklich erfolgt lebhaftere Entwicklung von Gas, in dem sich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht nachweisen lässt. Die Reaction verläuft indessen, zumal in den späteren Stadien, nur langsam, und es bedurfte mehrtägigen Siedens, ehe aus

*) Hofmann, Berichte 1870, S. 770.

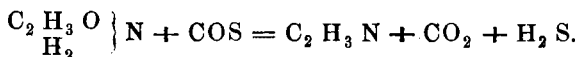
einer Mischung von 180 Grm. Essigsäure und 100 Grm. Schwefelcyankalium die letzte Spur von Gas entwichen war. Als man nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit der Destillation unterwarf, begann sie bei 170—180° zu sieden; der Siedepunkt stieg aber rasch auf 216—220°; das bei diesen Temperaturen Uebergehende erstarrte in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse, welche sich bei der Analyse als Acetamid erwies. Jenseits 220° ging nichts mehr über; der Rückstand in der Retorte bestand aus reinem Kaliumacetat. Auf welche Weise hatte sich in dieser Reaction Acetamid statt Diacetamid gebildet? Ich war zunächst zu der Annahme geneigt, dass das angewendete Essigsäurehydrat nicht wasserfrei gewesen sei, und dass das in erster Instanz gebildete Diacetamid sich mit Wasser in Essigsäure und Monacetamid umgesetzt haben möge.



In dem Ergebnisse des Versuchs trat indessen keine Aenderung ein, als die Essigsäure behufs vollendeter Entwässerung mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt worden war. Auch jetzt wieder wurde Acetamid und keine Spur von Diacetamid erhalten. Die Bildung von Acetamid erklärte sich aber leicht, als das entwickelte Gas einer genaueren Prüfung unterworfen wurde. Dieses Gas besteht zum grossen Theil aus Kohlenoxysulfid. Man braucht das Gas in der That nur durch eine Flasche, welche schwach angesäuerte Bleilösung enthält, zu leiten, um den vorhandenen Schwefelwasserstoff zu entfernen; so gereinigt schlägt es aus neutraler oder saurer Lösung kein Bleisulfid mehr nieder, der Niederschlag erfolgt aber alsbald, wenn die Flüssigkeit durch Natron oder Ammoniak alkalisch gemacht wird. Dies ist aber das Verhalten des Kohlenoxysulfids, welches auch durch Beobachtung seiner weiteren Eigenschaften, Brennbarkeit u. s. w. identificirt wurde. Die Hauptreaction, welche bei der Einwirkung der Essigsäure auf das Schwefelcyankalium stattfindet, vollzieht sich somit nach der Gleichung



Der Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure, welche sich mit dem Kohlenoxysulfid entwickeln, gehören einer Nebenreaction an, deren complementäres Produkt, ich zweifle nicht daran, Acetonitril ist.



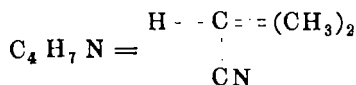
Ich muss allerdings bemerken, dass ich das Auftreten von Acetonitril nicht experimental nachgewiesen habe; meine Versuche in der Essigreihe waren bereits ausgeführt, als mich die Interpretation der

von mir beobachteten Erscheinungen zur Annahme einer Bildung von Acetonitril führte, welches mittlerweile mit den sich entwickelnden Gasen unverdichtet in die Luft gegangen war. Ich habe es unterlassen, die Versuche zu wiederholen, da es mir beim Verfolge der neuen Reaction in anderen Reihen ohne Schwierigkeit gelang, die Bildung der Nitrile in reichlicher Menge nachzuweisen.

Einwirkung der Isobuttersäure auf Schwefelcyankalium. Erwärmt man Kaliumsulfocyanat mit Isobuttersäure, welche man sich jetzt durch Oxydation des käuflichen Isobutylalkohols leicht und völlig rein verschaffen kann, so schmilzt das Salz unter der Säure zu einer öligen Schicht, von deren Oberfläche aus die Entwicklung der Gasblasen, gleichfalls aus Kohlenoxysulfid, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehend, stattfindet. In Folge des höheren Siedepunktes der Isobuttersäure verläuft die Reaction entschieden schneller als bei der Essigsäure.

Wird das flüssige Reactionsprodukt der Destillation unterworfen, so fängt dasselbe schon wenige Grade über dem Siedepunkte des Wassers an zu sieden, indem bei fortdauernd steigendem Siedepunkt erhebliche Mengen einer aromatischen, stark nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit übergehen. Erst bei 216—220° zeigte sich ein einigermaassen constanter Siedepunkt. Was bei dieser Temperatur destillirt, erstarrt in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse.

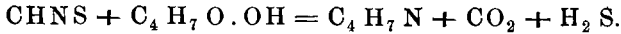
Aus der unter 200° übergehenden Flüssigkeit lässt sich durch fractionirte Destillation kein Produkt von constantem Siedepunkte erhalten. Entfernt man aber durch Behandlung mit Natriumhydrat die in dieser Mischung befindliche Isobuttersäure, so zeigt die auf der Salzlösung schwimmende, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit schon nach einigen Fractionen zwischen 107 und 108° einen constanten Siedepunkt. Zusammensetzung und Verhalten charakterisiren diese Substanz als Isobutyronitril



	Theorie.		Versuch.
C ₄	48	69.56	68.93
H ₇	7	10.14	10.53
N	14	20.30	—
	69	100.00	

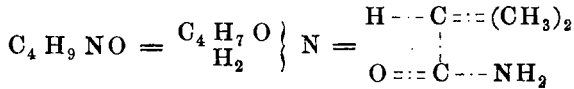
Mit Alkali gekocht, verwandelt sich das Isobutyronitril in Isobuttersäure und Ammoniak.

Die complementären Produkte des Isobutyronitrils sind Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, deren reichliche Entwicklung bereits erwähnt worden ist.



Das Isobutyronitril ist bereits früher von Morkownikoff*) durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Cyankalium erhalten worden, allein wohl nicht rein, insofern sein Siedepunkt bei 80° gefunden wurde.

Die krystallinische Substanz, welche bei der Destillation des Reactionsproduktes zwischen 216 und 220° übergeht, giebt sich durch die Analyse als Isobutyramid

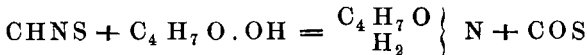


zu erkennen.

	Theorie.		Versuch.
C ₄	48	55.17	54.86
H ₉	9	10.35	10.45
N	14	16.09	—
O	16	18.39	—
	87	100.00	

Das Isobutyramid bildet eine weisse Krystallmasse von angenehm aromatischem Geruch, welche bei 100 bis 102° schmilzt und etwas stärker, aber lange noch nicht bis zum Siedepunkte, erhitzt, in schön irisirenden Blättchen sublimirt. Der Siedepunkt liegt zwischen 216 und 220°; es destillirt ohne die geringste Zersetzung. Das Isobutyramid löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether.

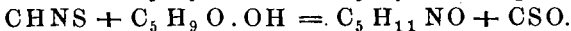
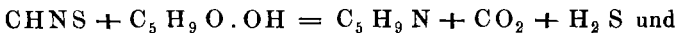
Das Isobutyramid ist das Hauptprodukt der Reaction.



200 Grm. Isobuttersäure lieferten 60 Grm. reines Amid.

Das Isobutyramid unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Butyramid durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt. Das gewöhnliche Amid schmilzt bei 115°, während der Schmelzpunkt der Isoverbindung bei 101 bis 102° liegt. Im Siedepunkt stimmen beide Verbindungen nahezu überein.

Einwirkung der Valeriansäure auf das Schwefelcyankalium. Auch in diesem Falle verläuft die Reaction nach den beiden Gleichungen:



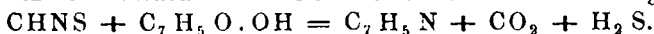
Trennung und Reindarstellung des Valeronitrils und Valeramids erfolgt genau so, wie es für die entsprechenden Glieder der Butylreihe angegeben worden ist.

*) Morkownikoff, Jahresb. XVIII, 318.

Das bereits mehrfach untersuchte Valeronitril siedet zwischen 125 und 128°. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird es in eine krystallinische Substanz verwandelt, welche ich indessen nicht in hinreichender Menge erhalten habe, um sie analysiren zu können.

Das Valeramid gleicht in seinen Eigenschaften dem Butyramid. Es ist eine weisse Krystallmasse von angenehmem aromatischem, an Baldrianwurzel erinnerndem Geruch, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, in letzterer Flüssigkeit viel reichlicher als das Isobutyramid. Aus heissem Wasser werden oft schöne Platten von beträchtlicher Grösse, stets aber von ausserordentlich geringer Dicke, erhalten. Das Valeramid schmilzt zwischen 126 und 128°, und sublimirt weit unter dem Siedepunkt, welcher zwischen 230 und 232° liegt. Es destillirt ohne Zersetzung.

Einwirkung der Benzoëssäure auf das Schwefelcyankalium. Aehnlich wie die Fettsäuren wirken auch die aromatischen Säuren auf die Sulfocyanwasserstoffsäure. In diesem Fall werden aber fast ausschliesslich Nitrile erzeugt; jedenfalls tritt die Amidbildung so sehr zurück, dass sie kaum wahrzunehmen ist. Ganz besonders leicht vollzieht sich die Reaction bei der Benzoëssäure nach der Gleichung:



2 Mol. Benzoëssäure und 1 Mol. Kaliumsulfocyanat werden in vollkommen trockenem Zustande in einen Kolben gebracht, an dem eine lange Kühlröhre befestigt ist. Der Kolben wird nun im Paraffinbade oder über nackter Flamme erhitzt: die beiden Körper schmelzen und bilden zwei Schichten, von denen die Benzoëssäure die untere ist. Bei 190° beginnt die Einwirkung, indem Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entwickelt wird; bei höherer Temperatur geräth die Masse ins Sieden, und nach etwa einer halben Stunde schwillt sie zu einer weissen festen Substanz auf. Das Gefäss wird nun mit einem Kühler verbunden und der Inhalt stark erhitzt; er schmilzt, siedet und liefert ein halbflüssiges Destillat. Die Destillation wird so weit als möglich fortgesetzt, ohne dass der Rückstand verkohlt. Dieser ist Kaliumbenzoat, aus dem man die Benzoëssäure wiedergewinnt. Das halbste Destillat besteht aus Benzonitril und Benzoëssäure. Durch Hinzufügen von Ammoniak wird die Säure zurückgehalten, während das Nitril mit dem Wasser überdestillirt, von welchem es sich durch einen Scheidetrichter trennen lässt, um nach dem Trocknen nochmals destillirt zu werden.

Ein roh ausgeführter Versuch lieferte 80 pCt. der berechneten Menge an Nitril in völlig reinem Zustande. Der Verlust, wohl eine Folge secundärer Zersetzung, wird durch Leichtigkeit und Schnelligkeit der Operation aufgewogen.

Einwirkung der Cuminsäure auf das Schwefelcyankalium. Ein Ver-

such mit Cuminsäure gab ebenfalls sehr befriedigende Resultate. Das Cumonitril wurde in ungefähr demselben Verhältniss erhalten. Die Reactions-Temperatur war 211°. Das Cumonitril wurde wie das Benzonitril gereinigt.

Endlich wurde noch ein Versuch mit Zimmtsäure gemacht; aber obschon Schwefelwasserstoff entwickelt wurde und der Versuch wie in den vorhergehenden Fällen zu verlaufen schien, wurde in dem flüssigen Destillat gleichwohl kein Nitril erhalten. Die Zimmtsäure scheint sich, noch ehe sie von der Schwefelcyanwasserstoffsäure angegriffen wird, in Kohlensäure und Cinnamol zu zersetzen.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich viele Nitrile und Amide, sowohl der fetten, als auch der aromatischen Körper, auf diese Weise mittelst des Schwefelcyankaliums erhalten lassen, berechtigt zu der Hoffnung, dass die neue Methode in manchen Fällen von Nutzen sein werde.

184. A. van Dorp: Ueber das Dimethylantracen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

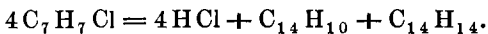
Vor einiger Zeit machten Liebermann und ich der Gesellschaft Mittheilung über einen Kohlenwasserstoff, den wir aus einem, aus der Cochenille gewonnenen Farbstoff dargestellt hatten*). Seiner Entstehung nach hielten wir diesen Kohlenwasserstoff für Dimethylantracen, allein spätere Untersuchungen machten es wahrscheinlich, dass wir es mit einem um zwei Atome wasserstoffärmeren Körper

$C_{14}H_8$ $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ zu thun hatten**). Die Schwierigkeit, grössere Mengen

Materials auf diesem Wege zu beschaffen, verhinderte uns, unsere Ansicht mit vollkommener Sicherheit zu begründen.

Es schien mir deshalb von Interesse zu versuchen, ob es nicht möglich wäre auf einem anderen Wege zu dem Dimethylantracen zu gelangen, um dieses dann mit dem aus der Cochenille gewonnenen Kohlenwasserstoff vergleichen zu können.

Bekanntlich hat Limpricht durch Erhitzen von Benzylchlorür mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren Anthracen nach folgender Gleichung erhalten***):



*) Diese Berichte, IV, 655.

***) Annal. Chem. Pharm., Bd. CLXIII, S. 97.

***) Annal. Chem. Pharm., Bd. CXXIX, S. 303.