

126. Mittheilungen der K. K. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien. Herausgegeben von L. Rössler. Heft 1. Wien 1882. (Vom Herausgeber.)
1278. Czyrniański, Emil. Stowniectwo chemiczne. (Verf.)
1279. Koppe, Paul. Ueber die Bestandtheile des Buchenholztheerkreosots. Inaug.-Diss. Berlin 1882. (Verf.)
1280. Hjelt, Edv. Undersökningar ofver laktoner och laktonbildning. Akademisk Afhandling. Helsingfors 1882. (Verf.)
1281. Discussion on Mr. Troilius's paper on chemical methods of analyzing rail-steel.
1282. Witherbee, T. F. The use of high explosives in the blast furnace.
1283. Ashburner, Chas. A. The Flannery boiler setting for the prevention of smoke.
1284. Müller, W. H. Max. Ein Beitrag zur Kenntniss der Dioxybenzoesäuren, Dioxybenzaldehyde und deren Abkömmlinge. Inaug.-Diss. Berlin 1882. (Verf.)

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

Der Vorsitzende:  
H. Landolt.

## Mittheilungen.

### 151. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXI; vorgetragen vom Verfasser.)  
[Dritte Mittheilung.]

#### Versuche mit den Homologen des Acetamids.

Um festzustellen, in wie weit die bei dem Studium des Acetamids beobachteten Reactionen, über welche bereits in früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> berichtet worden ist, von allgemeiner Gültigkeit seien, habe ich, wenn auch nur cursorisch, die Amide einiger homologer Reihen in den Kreis meiner Forschung gezogen, deren Ergebnisse ich mir gestatte, im Anschluss an das schon Vorgetragene, der Gesellschaft im Folgenden zu unterbreiten.

#### Versuche in der Methanreihe.

Es schien zunächst von Interesse, das Verhalten des Formamids gegen Brom und Alkali zu prüfen. Versetzt man eine Mischung von 1 Mol. Formamid und 1 Mol. Brom mit Alkalilösung bis zur Gelbfärbung, so entzieht Aether dieser Lösung eine Verbindung, welche

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIV, 2725 und XV, 407.

beim Verdampfen des ersteren krystallinisch zurückbleibt. Das Freiwerden von Brom aus diesen Krystallen, wenn dieselben mit Salzsäure übergossen werden, macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass hier ein gebromtes Formamid,

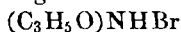


vorliege. Es ist aber nicht gelungen, diese Substanz in hinreichender Menge darzustellen, um die Formel durch eine Analyse verificiren zu können. Sobald man in grösserem Maassstabe arbeitet, entwickelt sich beim Abdampfen des Aethers viel Brom und Bromwasserstoffsäure, und was zurückbleibt ist nichts anderes als Cyansäure, welche sowohl durch die Spaltung in Cyansäure als auch durch die Umwandlung in das charakteristische Natronsalz identificirt wurde. Offenbar bildet sich aus dem Bromamid durch Abspaltung von Bromwasserstoff zunächst Cyansäure, welche sich alsbald zu Cyanursäure polymerisirt.

#### Versuche in der Propaureihe.

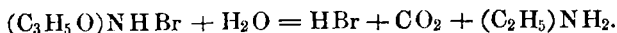
Die Ergebnisse dieser Versuche entsprechen vollkommen den in der Aethanreihe erhaltenen; es darf daher in den meisten Fällen auf das früher Gesagte verwiesen werden.

*Propionmonobromamid* entsteht, wenn eine Mischung von 1 Mol. Propionamid und 1 Mol. Brom in der Kälte mit Alkali bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit versetzt wird. Die Verbindung ist aber weit löslicher als der entsprechende Acetkörper und muss daher der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden. Auf diese Weise erhält man farblose, flache, wasserfreie Nadeln, welche bei 80° schmelzen und sich unverändert aufbewahren lassen. Auch in Alkohol sind die Krystalle löslich. Die Zusammensetzung



wurde durch die Brombestimmung in den vacuumtrockenen Krystallen festgestellt. Die Formel verlangt 52.63 pCt., der Versuch hat 52.60 pCt. Brom ergeben.

Das Propionbromamid zeigt sämtliche Reactionen, welche für die entsprechende Acetverbindung beschrieben worden sind. Am meisten Interesse bietet auch hier wieder das Verhalten desselben unter dem Einflusse der Alkalien, welche es in Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure und Aethylamin spalten, von dem man ungefähr 80 pCt. der theoretischen Ausbeute erhält:



Das Aethylamin wurde in der Form des Platinsalzes identificirt. Neben der Umbildung in Aethylamin verlaufen aber, in untergeordneter Weise, noch andere Reactionen, welche den Verlust an Aethylamin bedingen. (Vergl. S. 766.)

Einer eigenthümlichen Erscheinung bei der Darstellung des Monobromamids muss hier noch gedacht werden. Erwärmt man die mit Alkali versetzte Mischung von Propionamid und Brom auf 40—50°, so tritt der Geruch nach Cyanat auf, und die Flüssigkeit trübt sich unter Ausscheidung eines braungelben Oeles, welches aber kein einheitlicher Körper ist und sich daher einer näheren Untersuchung entzogen hat. Es sei nur bemerkt, dass dieses Oel mit Säuren Propionsäure und Ammoniak, mit Alkalien neben anderen Producten Aethylamin liefert. Ein

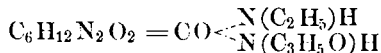
*Propiondibromamid* existirt ebenfalls, ist aber nicht analysirt worden. Man erhält es, ähnlich wie die entsprechende Acetverbindung, durch die Einwirkung des Wassers auf die

*Bromverbindung des Propionnatriumbromamids*. Letztere gewinnt man genau wie den Körper in der Acetreihe durch Wechselwirkung bei niedriger Temperatur zwischen 1 Mol. Propionamid, 2 Mol. Brom und 2 Mol. Natronhydrat; sie scheidet sich in Gestalt einer gelben, blättrigen Masse aus, welche abgesaugt und gepresst werden muss. Mit wenig Wasser in Berührung löst sie sich auf; aus der Lösung krystallisirt alsbald das Dibromid in röthlichen Nadeln, welche, in der Nähe von 100° schmelzend, vollkommen trocken ziemlich beständig sind. (Vergl. S. 414.)

*Aethylpropionylharnstoff* entsteht aus Propionamid unter denselben Bedingungen, unter denen aus dem Acetamid Methylacetylharnstoff erzeugt wird.

Die Bildung erfolgt, wenn man längere Zeit digerirt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, und die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. Der Harnstoff krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 100° schmelzen, eine Temperatur, die auffallend niedrig erscheint, wenn wir uns des hohen Schmelzpunktes der Acetverbindung (180°) erinnern. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether etwas leichter als die entsprechende Acetverbindung.

Die Formel



stützt sich auf folgende Analysen, welche grössere Abweichungen als gewöhnlich zeigen; die Verbrennung des Körpers bietet Schwierigkeiten und musste unter Zuhülfenahme von Kaliumbichromat ausgeführt werden.

	Theorie		Versuch			
C <sub>6</sub>	72	50.00	49.39	49.47	50.55	—
H <sub>12</sub>	12	8.34	8.57	8.69	8.50	—
N <sub>2</sub>	28	19.44	—	—	—	20.00
O <sub>2</sub>	32	22.22	—	—	—	—
	144	100.00.				

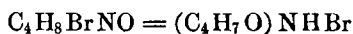
Die Umbildungen des Aethylpropionylharnstoffs sind denen der entsprechenden Acetverbindung vollkommen analog, vollziehen sich aber im Allgemeinen schwieriger. So muss man z. B. mit Salpetersäure schon ziemlich lange kochen, um den Körper, unter Abscheidung von Propionsäure, in salpetersauren Aethylharnstoff zu verwandeln.

#### Versuche in der Quartanreihe.

Es empfiehlt sich aus Gründen, welche aus dem Folgenden alsbald erhellen, zunächst das Amid der Isobuttersäure zu betrachten:

*Monobromamid der Isobuttersäure.* Die Darstellung gleicht derjenigen der Acetyl- und der Propionylverbindung, nur hat der Versuch ergeben, dass man wohlthut, die Verhältnisse etwas anders zu wählen. 2 Mol. -Amid und 1 Mol. Brom, — Verhältnisse, welche in anderen Reihen den Harnstoff liefern, — geben in der Quartanreihe die beste Ausbeute an Bromamid, indem 1 Mol. Amid an der Reaction unbetheiligt bleibt. Lässt man die beiden Körper zu gleichen Moleculen auf einander wirken, so bildet sich neben dem Bromamid eine braune Flüssigkeit von heftig reizendem Geruche, welche indessen kein einheitlicher Körper ist. Die Butyrylverbindung ist schwer löslich und scheidet sich daher, wenn man in der Kälte arbeitet, sofort in Krystallen aus, welche nur mit kaltem Wasser gewaschen zu werden brauchen, um rein zu sein. Grosse, sehr schön ausgebildete, farblose, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkte  $92^{\circ}$ , welche sich aus Wasser und Aether unzersetzt umkrystallisiren lassen.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>4</sub>	48	28.92	28.81	—
H <sub>8</sub>	8	4.82	4.92	—
Br	80	48.19	—	48.08
N	14	8.43	—	—
O	16	9.64	—	—
	166	100.00.		

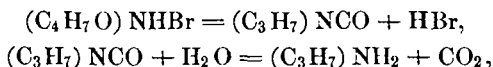
Die Umbildungen des Bromamids der Isobuttersäure unter dem Einflusse der verschiedenen Agentien entsprechen denen, welche in der Aethan- und Propanreihe verzeichnet worden sind.

Besondere Erwähnung verdient noch die Veränderung des Körpers bei der Destillation; unter reichlicher Bromentwicklung entstehen neben anderen Producten Isobutyramid und Diisobutyramid.

Die Umwandlung des Bromamids unter dem Einflusse der Alkalien ist auch in dieser Reihe wieder mit Vorliebe studirt worden.

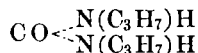
Das Bromamid der Isobuttersäure zerfällt wie die Bromamide der vorhergehenden Reihen; es entsteht Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure und Isopropylamin, welches durch die Untersuchung des Platinsalzes identificirt wurde.

Auch in der Quartanreihe geht die Reaction der Aminbildung durch den Cyansäureäther hindurch:



und die beiden Phasen des Processes lassen sich in diesem Falle ganz besonders leicht verfolgen. Wenn man das Natrium in der Form von Carbonat, statt von Hydrat, anwendet, — Carbonat und Bromamid werden trocken mit einander gemischt und dann langsam erwärmt, — so bleibt der Process in der That wesentlich in der ersten Phase stehen; es liessen sich auf diese Weise ganz erhebliche Mengen von Isopropylcyansäureäther gewinnen, welcher durch Vergleichung mit einer aus Isopropylbromid und Silbercyanat dargestellten Probe identificirt wurde. Dieser Aether, der noch wenig bekannt ist, siedet bei  $67^\circ$  und hat im Uebrigen die charakteristischen Eigenschaften der Glieder dieser Gruppe. Neben dem Cyansäurepropyläther bildet sich eine aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei  $192^\circ$  schmilzt. Dieser Körper, welcher in Wasser und Aether unlöslich ist, wurde durch die Analyse als

*Diisopropylharnstoff* erkannt, dessen Bildung unter diesen Umständen leicht verständlich ist. Der Formel

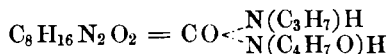


gehören folgende Werthe an:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	58.33	57.72
Wasserstoff	11.11	11.13.

*Isopropyl-Isobutyrylharnstoff* entsteht bei Einwirkung von Alkali auf eine Mischung von 2 Mol. Isobutyramid und 1 Mol. Brom schon in der Kälte; er ist stets von kleinen Mengen des eben beschriebenen Diisopropylharnstoffs begleitet, von dem er durch Auflösen in Aether leicht zu befreien ist. Ausser in Aether löst sich der gemischte Harnstoff auch in Alkohol und, obwohl weniger leicht, in Wasser. Am besten wird er aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus dem er in schönen Tafeln anschießt, welche bei  $86^\circ$  schmelzen.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	55.82	56.12
H <sub>16</sub>	16	9.30	9.68
N <sub>2</sub>	28	16.28	—
O <sub>2</sub>	32	18.60	—
	172	100.00.	

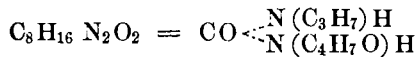
Wesentlich verschiedene Ergebnisse wurden erhalten, als man das Verhalten des Amids der normalen Buttersäure (Gährungsbuttersäure) gegen Brom untersuchte.

Weder durch genaues Einhalten der Bedingungen, unter denen sich das Bromderivat des Isobuttersäureamids so leicht erzeugt, noch auch durch mannichfache Abänderung dieser Bedingungen ist es gelungen, ein krystallisirtes Bromamid der normalen Buttersäure darzustellen. Es wurden nur öltartige Ausscheidungen beobachtet, aus denen sich das gesuchte Bromamid nicht isoliren liess. Die Gegenwart desselben in diesen Oelen durfte indessen aus dem Verhalten derselben gegen Säuren und Alkalien mit einiger Sicherheit erschlossen werden. Erstere entwickeln aus denselben Brom, während letztere die Bildung von normalem Propylamin veranlassen, welches durch sein Platinsalz erkannt wurde.

Mit grosser Leichtigkeit dagegen erzeugt sich aus dem Amide der normalen Buttersäure der

*Propylbutyrylharnstoff* unter denselben Verhältnissen, welche die Bildung des Harnstoffs in den vorhergehenden Reihen bedingen. Er erscheint in farblosen Blättchen, schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether, welche bei 99° schmelzen.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

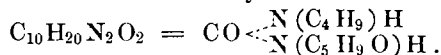
	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	55.82	55.47	55.19
H <sub>16</sub>	16	9.30	9.34	9.47
N <sub>2</sub>	28	16.28	—	—
O <sub>2</sub>	32	18.60	—	—
	172	100.00.		

#### Versuche in der Quintanreihe.

Sie sind ausschliesslich mit der gewöhnlichen Valeriansäure (Isopropyllessigsäure) angestellt worden. Alle Bemühungen, aus dem dieser Säure entsprechenden Valeramid ein krystallisirtes Bromsubstitut zu gewinnen, sind ohne Erfolg geblieben. Wie aus dem normalen Butyramid wurden auch aus dem Valeramid nur ölige Producte erhalten,

in welchen sich aber die Gegenwart des Bromamids an seinen Reactionen (Freiwerden von Brom durch Uebergiessen mit Salzsäure, und Entwicklung von Isobutylamin durch Behandlung mit Alkalien) erkennen lässt. Dagegen erfolgt die Harnstoffbildung aus dem Valeramid mit erwünschter Präcision schon in der Kälte. Der

*Isobutylvalerylharnstoff* ist einer der schönsten Körper dieser Gruppe. Er erscheint in farblosen, atlasglänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkte  $102^{\circ}$ , welche, in Wasser schwerlöslich, leicht von Alkohol und von Aether aufgenommen werden. Aus siedendem Alkohol krystallisiren sie besonders schön. Die Analyse führte zu der Formel:



	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	60	59.64
H <sub>20</sub>	20	10	10.27
N <sub>2</sub>	28	14	—
O <sub>2</sub>	32	16	—
	200	100.	

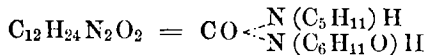
#### Versuche in der Sextanreihe.

Dieselben beziehen sich auf die Amide der normalen Capronsäure (Gährungscapronsäure) und der Isocapronsäure (Isobutylelessigsäure).

Bei der Behandlung der genannten Amide mit Brom und Alkali wiederholen sich die Erscheinungen, welche bei der Einwirkung dieser Agentien auf das normale Butyramid und das Valeramid beobachtet wurden. Es genügt daher, die Eigenschaften der Harnstoffe anzugeben, welche sich mit grosser Leichtigkeit erzeugen.

*Amylcaproylharnstoff (normaler)*. Schöne, farblose Blättchen vom Schmelzpunkte  $97^{\circ}$ , die sich bereits fettartig anfühlen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Der Formel



entsprechen

	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	63.16	62.98
H <sub>24</sub>	24	10.52	10.66
N <sub>2</sub>	28	12.28	—
O <sub>2</sub>	32	14.04	—
	228	100.00.	

*Amylisocaproylharnstoff*. Die der vorher beschriebenen isomere Verbindung unterscheidet sich von derselben nur im Schmelzpunkte, welcher einige Grade niedriger, nämlich bei  $94^{\circ}$ , liegt. Der Analyse

unterworfen, lieferte dieser Harnstoff 63.17 pCt. Kohlenstoff und 10.63 pCt. Wasserstoff.

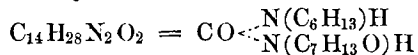
Die Analyse dieser Verbindung war mit Schwierigkeiten verbunden. Bei der Verbrennung mittelst Kupferoxyds und Bleichromats wurde stets ein Verlust von mehreren Procenten Kohlenstoff erlitten. Schliesslich musste die Verbrennung durch einen Sauerstoffstrom vollendet werden. Aehnliche Erfahrungen sind bei der Analyse der höheren Glieder dieser Harnstoffgruppe im Allgemeinen gemacht worden.

#### Versuche in der Septanreihe.

Die einzige hierher gehörige Säure, welche mir zu Verfügung stand, war die durch Oxydation aus dem Oenanthol gewonnene Oenanthylsäure. Ich verdanke sie der Güte des Hrn. Dr. Bannow. Diese Säure, welche gewöhnlich als die normale angesehen wird, siedete constant bei 220°.

Auch aus dem Oenanthylamid hat man vergeblich versucht, ein krystallisirtes Bromamid zu gewinnen, obwohl die Gegenwart eines Bromsubstituts in dem Producte der Einwirkung von Brom und Alkali auf das Säureamid nicht bezweifelt werden konnte. Andererseits ist die Ausbeute an dem entsprechenden gemischten Harnstoffe eine nahezu quantitative gewesen. Der

*Sextylönanthylharnstoff* bildet perlmutterglänzende Blätter vom Schmelzpunkte 97°, an denen die fettartige Beschaffenheit noch auffallender zur Geltung kommt als bei den Gliedern der vorhergehenden Reihe; wie letztere ist er in Wasser unlöslich, in Alkohol etwas schwieriger löslich wie jene. Die Formel



verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C <sub>14</sub>	168	65.62	65.55
H <sub>28</sub>	28	10.94	11.10
N <sub>2</sub>	28	10.94	—
O <sub>2</sub>	32	12.50	—
	256	100.00.	

#### Versuche in der Octanreihe.

Das untersuchte Amid gehörte der durch Oxydation der höher siedenden Fuselöle gewonnenen Caprylsäure an, welche mit einiger Wahrscheinlichkeit als die normale betrachtet wird. Ich will sie im Folgenden mit dem Namen Octoxylsäure bezeichnen, indem ich lieber den harten Wortklang in den Kauf nehmen als mich noch länger den unliebsamen Irrungen aussetzen will, welche aus den fast gleich-

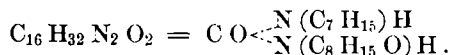


lautenden Namen der Säuren der sechsten, achten und zehnten Reihe fortwährend entspringen.

Das Octoxylamid, sowie die Amide sämtlicher höher gegliederten Reihen, auf welche sich die Untersuchung noch erstreckt hat, zeigt unter dem Einflusse des Broms, in Gegenwart der Alkalien, das Verhalten der zuletzt betrachteten Amide: keine krystallisirten Bromamide mehr, obwohl sich die vorübergehende Erzeugung dieser Verbindungen in der Mehrzahl von Fällen aus der Aminbildung erschliessen lässt, auf die ich an anderen Orten zurückkommen werde. Es sind also nur noch die Harnstoffe, welche mit immer grösserer Leichtigkeit entstehen, kurz zu erwähnen.

Der aus dem Octoxylamid entstehende Harnstoff, der

*Septyloctoxylharnstoff*, bildet kleine fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 86°. Seine Zusammensetzung ist



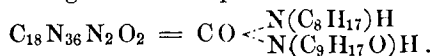
	Theorie		Versuch
C <sub>16</sub>	192	67.60	68.27
H <sub>32</sub>	32	11.27	11.51
N <sub>2</sub>	28	9.86	—
O <sub>2</sub>	32	11.27	—
	284	100.00.	

#### Versuche in der Nonanreihe.

Das angewendete Amid entstammt der nach dem Verfahren von Krafft und Becker aus dem Ricinusöl dargestellten Säure, welche von ihren Entdeckern Nonylsäure genannt worden ist, für welche ich aber im Interesse der Nomenclatur die Bezeichnung Nonoxylsäure vorschlagen möchte.

Der aus dem Nonoxylamid gewonnene Harnstoff, der

*Octylnonoxylharnstoff*, zeigt die allgemeinen Charaktere dieser Klasse von Verbindungen. Schmelzpunkt 97°. Formel:

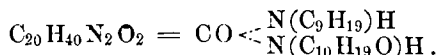


	Theorie		Versuch
C <sub>18</sub>	216	69.23	69.01
H <sub>36</sub>	36	11.54	11.64
N <sub>2</sub>	28	8.98	—
O <sub>2</sub>	32	10.25	—
	312	100.00.	

## Versuche in der Decanreihe.

Die zur Verfügung stehende Säure war die durch Oxydation aus den höher siedenden Antheilen des Fuselöles erhaltene, welche bei mittlerer Temperatur bereits starr ist. Ich will sie statt Caprinsäure Decoxylsäure nennen. Der aus dem Decoxylamid entstehende Harnstoff, der

*Nonyldecoylharnstoff*, bildet weisse, fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 101°. Der Formel:



gehören folgende Werthe an:

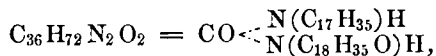
	Theorie		Versuch
C <sub>20</sub>	240	70.58	69.73
H <sub>40</sub>	40	11.77	11.79
N <sub>2</sub>	28	8.24	—
O <sub>2</sub>	32	9.41	—
	340	100.00.	

Die im Vorstehenden zusammengefassten Ergebnisse dürften mehr als ausreichen, um von dem Verhalten der dem Acetamid homologen Amide unter dem Einflusse von Brom und Alkali ein Bild zu geben. Um indessen die neue Reaction auch an einer möglichst hochgegliederten Verbindung zu erproben, habe ich schliesslich noch das Amid der leicht zugänglichen Stearinsäure der Untersuchung unterworfen.

## Versuche in der Octodecanreihe.

Die Erscheinungen gestalten sich wie in den vorher betrachteten Reihen. Zu bemerken ist noch, dass das Stearamid sich nicht mehr, wie die Amide von niedrigerem Moleculargewichte, in der verhältnissmässig kleinen Menge Broms auflöst. Man muss deshalb das Amid in möglichst fein gepulvertem Zustande mit Brom übergiessen und die Mischung nach dem Zusatze von Alkali eine viertel Stunde lang auf dem Wasserbade digeriren. Das Reactionsproduct wird alsdann mit Wasser gewaschen und mit siedendem Alkohol behandelt, welcher unangegriffen gebliebenes Stearamid auflöst, während er den sehr schwer löslichen

*Sepdecylstearylharnstoff* zurücklässt. Er wird schliesslich in einer grossen Menge siedenden Alkohols gelöst, aus dem er sich beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 112° ausscheidet. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle führte zu der Formel:



welcher folgende Werthe angehören:

	Theorie		Versuch	
C <sub>36</sub>	432	76.59	76.67	—
H <sub>72</sub>	72	12.76	13.06	—
N <sub>2</sub>	28	4.96	—	5.32
O <sub>2</sub>	32	5.69	—	—
	564	100.00.		

Auf das Verhalten dieses Harnstoffes unter dem Einflusse von Säuren komme ich anderen Ortes (vergl. S. 774) zurück.

### 152. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXII; vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 27. Februar.)

[Vierte Mittheilung.]

#### Ueber Darstellung der primären Alkylmonamine der aliphatischen Reihe.

Seit Wurtz<sup>1)</sup> vor mehr als dreissig Jahren in seiner klassischen Arbeit die ersten Glieder dieser interessanten Körpergruppe kennen lehrte, ist die Darstellung derselben vielfach auf anderem als dem ursprünglich betretenen Wege versucht worden. Es würde allerdings nicht leicht sein, eine einfachere und elegantere Umbildung zu ersinnen als diejenige, welche dieser Arbeit als Ausgangspunkt gedient hat. Die reinen Isocyansäure- und Isoeyanursäureäther verwandeln sich unter dem Einflusse der Alkalien glatt in die entsprechenden Amine, welche man auf diese Weise alsbald im Zustande der Reinheit erhält. Allein, wer sich mit der Darstellung der Cyansäureäther beschäftigt hat, wird gefunden haben, dass diese keineswegs eine ganz leichte Aufgabe ist, dass sie in der That nur bei Anwendung möglichst reiner Materialien in befriedigender Weise gelingt. Sucht man irgendwo abzukürzen und zu vereinfachen, so wird einerseits die Ausbeute erheblich verringert, andererseits werden Verunreinigungen in das Product eingeführt. Neben Ammoniak sind den gesuchten Aminen höher gegliederte Basen beigemischt, eine Thatsache, auf welche zunächst de Silva<sup>2)</sup> bei Verwerthung der Wurtz'schen Reaction in der Amylreihe aufmerksam gemacht hat, und welche zumal auch

<sup>1)</sup> Wurtz, Compt. rend. XXVIII, 223.

<sup>2)</sup> de Silva, Compt. rend. LXIV, 299.