

1304. Sillimann, J. M. Instruction for projecting drawing.
 1305. Harden, O. B. Topographical and geological modelling.
 1306. Mell, P. H. The southern soapstones, Kaolin, and fireclays, and their uses.
 1307. Brauner, B. Contributions to the chemistry of rare earth-metals.
 1308. —. Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

Ferd. Tie mann.

Mittheilungen.

186. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXV; vorgelegt vom Verfasser.)

Im Laufe der Untersuchungen über die Umbildung der Amide durch Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung, welche der Gesellschaft bereits¹⁾ vorliegen, habe ich mich wiederholt auch mit der Darstellung der Glieder dieser Gruppe, zunächst allerdings nur der Amide der einbasischen aliphatischen Säuren, beschäftigt, und es scheint angebracht, einige Erfahrungen, welche bei diesen Versuchen gesammelt wurden, mitzutheilen. Ich habe bei dieser Gelegenheit auch die unliebsam zerstreuten Arbeiten über diese Körpergruppe durchgesehen und glaube späteren Bearbeitern dieser Verbindungen einen Dienst zu erweisen, indem ich einige Literaturnachweise anfüge.

Es waren vorzugsweise drei Darstellungsmethoden gegeben, welche für die Gewinnung grösserer Mengen von Amidin in Betracht kommen konnten: nämlich Destillation der Ammoniaksalze, Behandlung der Aether mit Ammoniak, endlich Einwirkung von Ammoniakgas oder Ammoniumcarbonat auf die Säurechloride.

Die erste der oben genannten Methoden verdanken wir Dumas²⁾, welcher sie schon vor mehr als einem halben Jahrhundert bei der Darstellung des Oxamidin in Anwendung brachte; die zweite rührt von Liebig³⁾ her, welcher nachwies, dass der durch Einwirkung von

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752 und 762.

²⁾ Dumas, Ann. chim. phys. [2] XLIV, 142.

³⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. IX., 129.

Ammoniak auf Oxalsäureäther entstehende, zuerst von Bauhof beobachtete Körper identisch ist mit dem durch Destillation des Ammoniumoxalats gebildeten. Beide Methoden sind auch für die Darstellung der Amide einbasischer Säuren vielfach verwerthet worden. Das dritte Verfahren ist von Liebig und Wöhler¹⁾ zum ersten Male bei der Darstellung eines aromatischen Amids, des Benzamids aus Benzoylchlorid, in Anwendung gebracht worden; es ist aber für die Darstellung aliphatischer Amide in gleicher Weise anwendbar.

Handelt es sich darum, eine Säure schnell in ihr Amid zu verwandeln, so wird es sich kaum empfehlen, den letztgenannten Weg einzuschlagen, da man sie in erster Linie in das entsprechende Chlorid verwandeln muss, eine Operation, die einen Verlust an Zeit und Material bedingt. Ueberdies ist auch die Scheidung des gedachten Amids von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak, zumal in den niederen Reihen, keineswegs ganz einfach, von der Möglichkeit, nebenbei auch secundäre Amide zu erzeugen, nicht zu sprechen. (Vergl. S. 981.)

In den meisten Fällen hat man daher auch die Amide entweder aus den Aethern oder durch Destillation der Ammoniumsalze dargestellt²⁾.

Was zunächst die Ueberführung der Aether in die Säureamide anlangt, so gelingt diese sehr leicht, wenn es sich um die Umwandlung von Aethern handelt, welche, wie Ameisensäureäther oder Essigsäureäther, in Wasser ziemlich löslich sind. Hat man eine Mischung von Ameisensäureäther oder Essigsäureäther mit wässriger Ammoniakflüssigkeit einige Tage stehen lassen, so ist in der Regel der Aether verschwunden, und die Flüssigkeit enthält nunmehr reichliche Mengen von Amid (Formamid, Acetamid.) Allein man würde sich täuschen, wollte man annehmen, dass eine der angewendeten Menge Aether entsprechende Quantität Amid erhalten werde. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur geht ein erheblicher Theil des Aethers in Alkohol und Ammoniaksalz über, wodurch die Ausbeute geschmälert wird. Nach Mittheilungen des Hrn. Dr. Bannow beträgt die Ausbeute an Acetamid (selbst beim Arbeiten im Grossen) in der Regel nicht viel mehr als 70 pCt. der theoretischen. Viel ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse bei den in Wasser schwer- oder unlöslichen Aethern. Diese werden bei gewöhnlicher Temperatur selbst von starkem Ammoniak

¹⁾ Liebig und Wöhler, Ann. Chem. Pharm. III, 262.

²⁾ Letts (diese Berichte V, 669) hat neuerdings gezeigt, dass man die aliphatischen Amide auch durch Destillation der Säuren mit Schwefelcyankalium erhalten kann. Diese Methode bietet den Vortheil, dass sie direct von der Säure ausgeht, allein die Ausbeuten sind nach den Angaben des genannten Forschers, die ich bestätigen kann, verhältnissmässig geringe, — etwa 30 pCt. der theoretischen, — so dass von Versuchen, mit dieser Methode zu arbeiten, alsbald Abstand genommen werden musste.

nur äusserst langsam angegriffen. Ich habe Buttersäure- und Valeriansäureäthyläther monatelang mit starker Ammoniakflüssigkeit zusammenstehen lassen, ohne dass sich mehr als ein geringfügiger Bruchtheil des Aethers gelöst hätte. Selbst als mein Freund Dr. W. Siemens die Güte hatte, die Gefässe, welche die Mischungen enthielten, an den Balancier einer seiner Dampfmaschinen befestigen zu lassen, so dass sie wochenlang durchgeschüttelt wurden, liessen sich keine befriedigenderen Resultate erzielen. Ebenso wenig gelang es, die Amidbildung durch Auflösung der Aether in alkoholischem Ammoniak zu beschleunigen. Digerirt man die Aether mit wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° oder besser bei 150°, so erfolgt die Bildung der Amide in kürzerer Zeit, aber nicht, ohne dass ganz unverhältnissmässige Quantitäten von Ammoniaksalzen als Nebenproduct entstanden. Durch Zusatz von Alkohol bei der Digestion erleidet die Ausbeute noch eine weitere Verringerung.

Lässt aber die Darstellung des Amids durch Behandlung der Aether mit Ammoniak noch Manches zu wünschen übrig, so sind die Ausbeuten, welche man bei der Destillation der Ammoniaksalze erhält, noch weniger befriedigend. Versuche über die Darstellung des Acetamids nach dieser Methode sind von Kündig¹⁾ veröffentlicht worden. Er giebt an, im günstigsten Falle, wenn mit Ammoniakgas gesättigter Eisessig angewendet wurde, etwas über 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an Acetamid erhalten zu haben. Bei allen diesen Destillationen entweichen am Anfange der Operation Ströme von Ammoniak, welche natürlich für die Amidbildung verloren gehen. Petersen²⁾, welcher auf den Rath Bunsen's den Versuch in der Weise modificirte, dass er äquivalente Mengen geschmolzenen Natriumacetats und Salmiaks mit einander destillirte, theilt mit, dass man auf diese Weise leicht und vortheilhaft Acetamid gewinnen könne, giebt aber über den Procentsatz der Ausbeute Näheres nicht an. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurde allerdings direct vollkommen reines Acetamid erhalten, allein auch in diesem Falle ging eine grosse Menge von Ammoniak verloren, und es wurden schliesslich nicht mehr als 20 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Angesichts dieser unbefriedigenden Ausbeuten sind mannichfache Anläufe gemacht worden, eine ergiebigere Darstellungsweise aufzufinden, und es hat sich schliesslich herausgestellt, dass nach diesem Verfahren sehr erwünschte Resultate erzielt werden, wenn man auf die trocknen Ammoniaksalze, statt sie alsbald zu destilliren, fünf bis sechs Stunden unter Druck eine Temperatur von circa 230° einwirken lässt. Die Röhren enthalten nach der Digestion eine wässrige Lösung

1) Kündig, Ann. Chem. Pharm. CV, 277.

2) Petersen, Ann. Chem. Pharm. CVII, 331.

des Ammoniaksalzes neben einer reichlichen Menge des Amids, welche in günstigem Falle zwischen 80 und 85 pCt. der theoretischen Ausbeute schwankt. Beim Arbeiten in den niederen Reihen erhält man das Amid durch Destillation im reinen Zustande. In den höheren Reihen genügt es in der Regel, die gebildete Krystallmasse des Amids von dem ungleich löslicheren Ammoniaksalze durch Absaugen zu trennen.

Ich lasse nun kurz einige Notizen über die nach diesem Verfahren gewonnenen Amide folgen.

Formamid wurde zuerst von mir selbst¹⁾ durch Digestion einer Lösung von Ammoniak in Ameisensäureäther bei 100° gewonnen. In der Folge habe ich es öfter durch Einleiten von Ammoniak in Ameisensäureäther, Stehenlassen der Mischung und öfter wiederholtes Einleiten von Gas dargestellt. Ein Theil des Aethers erleidet aber hierbei eine andere Umbildung. Immerhin können auf diese Weise über 70 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen werden. Später hat Behrend²⁾ das Formamid auch bei der Destillation von ameisen-saurem Ammoniak in Gegenwart von Harnstoff erhalten; endlich hat Lorin³⁾ gezeigt, dass es sich auch bei Abwesenheit von Harnstoff sowohl aus dem ameisen-sauren als auch aus dem oxalsauren Salze bildet. Weder der eine noch der andere Forscher hat die Ausbeute angegeben, welche er erzielt hat.

Als man 100 Gewichtstheile krystallisirten, ameisen-sauren Ammoniaks fünf Stunden lang auf 230° erhitzt hatte, wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche 80 Gewichtstheile eines zwischen 190 und 215° siedenden Destillats lieferte. Bei der Rectification wurden aus diesen 80 Gew. Th. 55 Gew. Th. zwischen 200 und 212° siedenden Formamids gewonnen. Ausbeute 71 pCt. der theoretischen, also ungefähr ebensoviel als durch Behandlung des Aethers mit Ammoniak.

Acetamid, zuerst von Dumas, Malaguti und Leblanc⁴⁾ durch Digestion von Essigäther und wässrigem Ammoniak dargestellt, ist wohl trotz der bereits erwähnten Vorschläge von Kündig und Petersen bisher fast ausschliesslich nach dem genannten Verfahren gewonnen worden. Sehr erhebliche Mengen von Acetamid, welche wir, Hr. Buckton und ich, bei unserer Arbeit über die Disulfometholsäure verbrauchten, hatten wir ausschliesslich durch Digestion von Essigäther mit Ammoniak in einem eisernen Autoclaven dargestellt⁵⁾.

Neuerdings habe ich das Acetamid mehrfach nach dem abgeänderten Verfahren aus Ammoniumacetat bereitet. Bei Anwendung von

¹⁾ Hofmann, J. Chem. Soc. [2] I, 72.

²⁾ Behrend, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 335.

³⁾ Lorin, Compt. rend. LIX, 51.

⁴⁾ Dumas, Malaguti, Leblanc, Compt. rend. XXV, 657.

⁵⁾ Buckton und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C, 135.

essigsurem Ammoniak (durch Sättigung von Eisessig mit Ammoniak und Vollendung der Neutralisation mit starker Ammoniakflüssigkeit bereitet) wurden 85.7 pCt. der theoretischen Ausbeute (auf die Menge des angewendeten Eisessigs berechnet) erhalten. Als aequivalente Mengen von geschmolzenem Natriumacetat und Salmiak digerirt wurden, betrug die Ausbeute nur circa 77 pCt.

Die Krystalle des auf diese Weise gewonnenen Acetamids zeigten nach dem Pressen den Schmelzpunkt 82^{01}). Leider lässt sich diese Operation nicht, wie die Digestion des Aethers mit Ammoniakflüssigkeit, in eisernen Autoclaven ausführen, da dieselben stark angegriffen werden. Man wird daher wohl in Zukunft das Acetamid wie bisher durch Behandlung des Aethers mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur am bequemsten gewinnen.

Propionamid. Zuerst von Dumas, Malaguti und Leblanc gelegentlich der bereits citirten Arbeit aus dem Aether gewonnen, ist dieser Körper neuerdings auch wieder von Sestini²⁾ nach demselben Verfahren dargestellt worden. Das so erhaltene Propionamid schmilzt bei $75-76^{\circ}$. Die Verbindung bildet sich leicht beim Erhitzen des Ammoniaksalzes unter Druck. Die Ausbeute betrug indessen bei einem allerdings in kleinem Maassstabe angestellten Versuche nur 55 pCt. der theoretischen, (auf die angewendete Menge reiner Propionsäure berechnet). Diese Ausbeute ist aber immerhin noch mehr als doppelt so gross, als die aus dem Aether erhaltene, welche selbst beim Arbeiten im Grossen kaum über 20 pCt. betrug. Das durch Digestion des Ammoniaksalzes gewonnene reine Propionamid zeigte den Schmelzpunkt 77° .

Butyramide. Das *Isobutyramid* ist von Münch³⁾ aus dem isobuttersauren Isobutyl, sowie von Letts⁴⁾ durch Destillation von Isobuttersäure mit Schwefelcyankalium dargestellt worden. Letzterer giebt den Schmelzpunkt zu $100-102^{\circ}$, ersterer den Schmelzpunkt des krystallisirten zu 124° , des sublimirten (vielleicht etwas Nitril enthaltenden) zu 122° an.

Ehe das Digestionsverfahren aufgefunden worden war, hatte man versucht, das Butyramid durch Einwirkung von Isobutyrylchlorid mit Ammoniak zu bereiten. Diese Methode ist indessen nicht empfehlenswerth, da sie zur Bildung von

Disobutyramid Veranlassung giebt. Letztere Verbindung, welche, soviel mir bekannt, noch nicht beobachtet worden ist, lässt sich mit Leichtigkeit von dem Isobutyramid durch Wasser trennen, in welchem

1) Diese Berichte XIV, 2729.

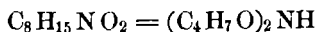
2) Sestini, diese Berichte VII, 1372.

3) Münch, diese Berichte IV, 414.

4) Letts, diese Berichte V, 672.

sich dieses reichlich löst, während das secundäre Amid unlöslich ist. Das Diisobutyramid ist dagegen in siedendem Alkohol löslich, aus dem es beim Erkalten in langen glänzenden Nadeln anschießt, welche bei 174° schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96	61.13	61.62	—
H ₁₅	15	9.56	10.06	—
N	14	8.92	—	9.71
O ₂	32	20.39	—	—
	157	100.00.		

Das Diisobutyramid besitzt eine Sublimationsfähigkeit, wie ich sie noch bei keiner Substanz beobachtet habe. Es fängt schon unter 100° an, sich langsam zu verflüchtigen. Beim stärkeren Einwirken der Wärme erheben sich aus der schmelzenden Masse spinnwebartige Gebilde, die sich bald loslösen und, der *lana philosophica* nicht unähnlich, in der Luft auffliegen. Rasch destillirt, spaltet sich das Diisobutyramid in Isobuttersäure und Butyronitril:



Eine ganz vortreffliche Ausbeute von Isobutyramid, über 90 pCt. der theoretischen, wurde bei der Digestion von trockenem isobuttersauren Ammoniak erhalten. Die so gewonnenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 128 — 129°.

Butyramid (normales) ist zuerst von Chancel¹⁾ durch 10 tägige Digestion von buttersaurem Aethyläther mit Ammoniak dargestellt worden. Der genannte Forscher giebt den Schmelzpunkt zu 115° an. Von genau demselben Schmelzpunkte wurde es gewonnen, als buttersaures Ammoniak (durch Sättigung von Gährungsbuttersäure mit Ammoniak erhalten) unter Druck digerirt wurde. Die Ausbeute betrug 75 pCt. der theoretischen (auf das angewendete Buttersäurehydrat berechnet).

Valeramid ist zuerst von mir²⁾, später von Dumas, Malaguti und Leblanc, endlich von Dessaignes und Chautard³⁾, und zwar stets durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether, gewonnen worden. Alle Beobachter weisen auf die lange Zeit hin, welche zu seiner Bildung erforderlich ist. Später hat es Letts⁴⁾ durch Destillation von Valerian-

1) Chancel, Compt. rend. XVIII, 849.

2) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXV, 56.

3) Dessaignes und Chautard, Journ. d. Pharm. [3] XIII, 244.

4) Letts, loc. cit. supra.

säure mit Schwefelcyankalium dargestellt, in welchem Falle es neben Valeronitril erscheint. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Amids liegt nach Letts bei 126—128°. Durch Digestion von valeriansaurem Ammoniak wurden 77 pCt. der theoretischen Ausbeute (auf die Menge des angewendeten Valeriansäurehydrats berechnet) an reinem Valeramid vom Schmelzpunkte 126° erhalten.

Alle diese Angaben beziehen sich auf die durch Oxydation des Fuselöls erhaltene Säure.

Capronamide. Diese Körper sind bisher kaum studirt worden. Ich finde nur eine Notiz, nach welcher L. Henry ¹⁾ ein Capronamid in Händen gehabt hat. Es war durch die Einwirkung des Säurechlorids auf Ammoniumcarbonat erhalten worden. Die angewendete Säure war wahrscheinlich die aus dem Amylcyanid entstehende.

Ich habe das Amid sowohl der normalen Capronsäure (Gährungscapronsäure) als auch der Isocapronsäure (Isobutylelessigsäure) durch Digestion der Ammoniaksalze dargestellt.

Capronamid (normales). Blättrige, krystallinische Masse, in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem Wasser krystallisirbar, in Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 120°. Ausbeute 70 pCt. der theoretischen, auf die Menge des angewendeten Hydrats berechnet.

Isocapronamid. Krystallinische Masse, der vorher beschriebenen sehr ähnlich. Schmelzpunkt 100°. Ausbeute 63 pCt. der theoretischen (auf die Menge des angewendeten Hydrats berechnet).

Oenanthylamid zuerst von Chiozza ²⁾ und Malerba beschrieben, welche es durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid der Oenanthylsäure gewannen. Sie geben den Schmelzpunkt des in Blättern krystallisirenden Amids zu 95.2°. Denselben Schmelzpunkt zeigt das durch Digestion des oenanthylsauren Ammoniaks erhaltene Amid. Ausbeute 70 pCt. der theoretischen (auf Säurehydrat von constantem Siedepunkt 220° berechnet). Die Oenanthylsäure war durch Oxydation des Oenanthols gewonnen worden.

Octoxylamid (Caprylamid.) Ein Octoxylamid ist von Felletar ³⁾ durch Behandlung des bei 214° siedenden Aethyläthers dargestellt worden. Der Ursprung der Säure ist nicht besonders angegeben. Die perlmutterglänzenden Blättchen zeigten den Schmelzpunkt 110°.

Durch Digestion des octoxylsauren Ammoniaks wurde ein krystallinisches Amid erhalten, welches schon bei 94° schmolz. Die zu dem

¹⁾ L. Henry, diese Berichte II, 495.

²⁾ Chiozza, Ann. Chem. Pharm. XCI, 102.

³⁾ Felletar, Jahresbericht 1868, 624.

Versuche verwendete Octoxylsäure, zwischen 236 und 240° siedend, war durch Oxydation der höher siedenden Fuselöle mit Salpetersäure erhalten worden. Ausbeute 76 pCt. der theoretischen.

Nonoxylamid. Die zu dem Versuche verwendete Säure verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Bannow, welcher sie nach dem Verfahren von F. Krafft¹⁾ und F. Becker²⁾ aus Ricinusöl gewonnen hatte. Das Amid ist eine perlmutterglänzende Krystallmasse, in kaltem Wasser fast unlöslich, aus siedendem krystallisirbar. Schmelzpunkt 99°. Ausbeute 80 pCt. der theoretischen.

Decoxylamid (Caprinamid) ist zuerst von Rowney³⁾ dargestellt worden, welcher es als eine krystallische, unter 100° schmelzende Masse beschrieb. Die verwendete Decoxylsäure war durch Oxydation der hoch siedenden Theile des Fuselöls der schottischen Brennereien erhalten worden. Die zu meinen Versuchen dienende Säure stammte ebenfalls aus dem Fuselöl.

Das durch Digestion des Ammoniaksalzes gewonnene Amid schmolz bei 98°. Ausbeute 75 pCt. der theoretischen.

Stearamid. Dieser Körper ist zuerst von Carlet⁴⁾ durch fünfundzwanzigtägiges Erhitzen einer Mischung von Stearinsäureäther mit alkoholischem Ammoniak in einem Salzwasserbade erhalten worden. Das so gewonnene Amid schmolz bei 107°. Die Darstellung aus dem Aether kann wesentlich abgekürzt werden, wenn man denselben unter Druck bei 180° einige Stunden lang mit wässrigem Ammoniak digerirt. Man erhielt auf diese Weise erhebliche Mengen von Stearamid, welches bei 107° schmolz.

Bei der fünfstündigen Digestion von stearinsaurem Ammoniak bei 230° betrug die Ausbeute an Stearamid etwas mehr als 50 pCt. der theoretischen. Wegen der Schwierigkeit, das Ammoniaksalz der Stearinsäure rein zu erhalten, während sich der Aether mit der grössten Leichtigkeit bildet, dürfte die Darstellung des Stearamids nach der ersten Methode den Vorzug verdienen.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. N. Nagai für seine werthvolle Mitwirkung bei Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank.

¹⁾ F. Krafft, diese Berichte X, 234.

²⁾ F. Becker, diese Berichte XI, 1412.

³⁾ Rowney, Ann. Chem. Pharm. LXXIX, 243.

⁴⁾ Carlet, Bull. soc. chim. 1859, 79.