

dass Wasser durch Schwefel unter gleichzeitiger Bildung von Schwefel-sauerstoffverbindungen und Schwefelwasserstoff, zersetzt wird.

Die beschriebenen Versuche wurden zum Theil unter Mitwirkung des Herrn H. J. Norton ausgeführt, dem wir für die geleistete Hülfe unsern besten Dank aussprechen.

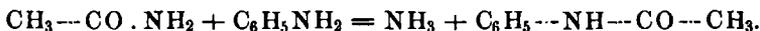
238. Werner Kelbe: Ueber die Einwirkung der Säureamide auf die aromatischen Aminbasen.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Entstehung des Phenylharnstoffs durch Erhitzen von Harnstoff mit Anilin führte mich unlängst zu dem Gedanken, ob es vielleicht eine allgemeine Reaktion der Säureamide sei, beim Erhitzen mit aromatischen Basen Säureanilide zu bilden. Ich trat der Sache näher, indem ich zunächst untersuchte, wie sich Acetamid mit Anilin zusammen erhitzt verhält, und fand, dass sich beide unter Ammoniakentwicklung zu Acetanilid verbanden.

Einige andere Säureamide und aromatische Basen, die mir grade zur Hand waren untersuchte ich nun ebenfalls in der gleichen Richtung, und fand weiterhin, dass es in der That ein allgemeines Verhalten der Säureamide zu sein scheint, mit den aromatischen Basen erhitzt mehr oder weniger leicht Säureanilide zu bilden, nach der Gleichung:



Die Darstellung der Anilide wurde ausgeführt, indem die Säureamide mit den berechneten Mengen der Aminbasen am Rückflusskühler erhitzt wurden, bis die Ammoniakentwicklung vorüber war. Dies war in der Regel schon nach einigen Stunden der Fall. Die Ausbeute an Anilid war nahezu die theoretische. Beobachtet wurde dabei, dass im Allgemeinen die Reaktion um so langsamer verläuft, je grösser das Molekül des angewandten Säureamids ist.

Die Einwirkung des Acetamids auf *p*-Brom- und *p*-Nitroanilin schien mir noch energischer zu verlaufen als die Acetylierung des reinen Anilins.

Bei der Reinigung der Anilide hat es sich als ganz praktisch erwiesen, die zerriebenen Rohprodukte zunächst mit Aether zu waschen, soweit die Anilide selbst nicht zu sehr in Aether löslich sind, man erhält dann dieselben sofort fast farblos. Ueberall lässt sich indessen der Aether nicht anwenden, da mit steigender Molekulargrösse des

angewandten Säureamids auch die Löslichkeit der Anilide in Aether rasch zunimmt.

Die angewandten Säureamide waren nach A. W. Hofmann durch Erhitzen der Ammoniumsalze auf 230° gewonnen.

So entstanden aus:

Acetamid und Anilin: Acetanilid. Das Reaktionsprodukt wurde zerrieben mit Aether gewaschen und aus siedendem Aether umkrystallisirt. Schöne glänzende Blättchen, die bei 114—115° schmolzen.

Propionamid und Anilin: Propionanilid. Darstellung wie vorhin. Leicht löslich in Aether, krystallisirt daraus in glänzenden Blättern. Schmp. 105°

Butyramid (norm.) und Anilin: Butyranilid. Lässt sich mit Aether nicht waschen, weil es darin zu leicht löslich ist. Krystallisirt gut aus Petroläther. Würfel. Schmp. 92°.

Valeramid (aus Gährungs-Valeriansäure) und Anilin: Valeranilid. Während sowohl Acetamid als auch Propionamid und auch noch das Butyramid ziemlich energisch auf Anilin einwirken, ist die Wirkung des Valeramids auf Anilin schon viel träger. Das Valeranilid krystallisirt gut aus Petroläther, besonders schön aus Aether, in dem es leicht löslich ist. Es schmilzt bei 115°.

Capronamid (aus Gährungscapronsäure), Schmp. 100°, und Anilin: Capronanilid. Krystallisirt aus Petroläther in glänzenden Nadeln. Schmilzt bei 95°, ist leicht löslich in Aether und Alkohol.

o-Toluidin und Acetamid: *o*-Acettoluid. Darstellung wie Acetanilid. Schmp. 108—109°.

p-Toluidin und Acetamid: *p*-Acettoluid. Schmp. 147°.

Xylidin (käufl.) und Acetamid: Acetxylid. Darstellung wie bei Acetanilid. Schmp. 127°.

Naphtylamin und Acetamid: Acetnaphtalid. Das Rohprodukt wurde mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 157—158°.

p-Nitranilin und Acetamid: Acet-*p*-Nitranilid. Schmp. 207°.

p-Bromanilin und Acetamid: Acet-*p*-Bromanilid. Schmp. 165.5°.

m-Phenylendiamin und Acetamid: Diacetylphenyldiamin. Schmp. 189°.

m-Toluyldiamin und Acetamid: Diacetyltoluyldiamin. Schmp. 223°. Beide krystallisiren gut aus Wasser.

In der Einwirkung der Säurechloride und Säureanhydride auf die aromatischen Aminbasen besitzen wir zwei so gute Methoden zur Darstellung der Anilide, dass eine dritte fast überflüssig erscheint. Allein ich glaube, dass die eben beschriebene Methode da, wo es sich

um die Darstellung von Aniliden der Säuren mit grossem Molekül handelt, doch von Nutzen sein wird, denn die Amide dieser Säuren lassen sich jetzt mit Hilfe der Methode von A. W. Hofmann wesentlich leichter rein gewinnen, als deren Chloride oder Anhydride.

Für das eingehendere Studium dieser Reaktion scheint es mir von wesentlichem Interesse zu sein, zu untersuchen, wie sich solche Verbindungen, die Aminbasen und Säureamide gleichzeitig sind, beim blossen Erhitzen verhalten werden.

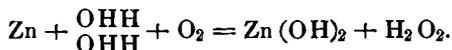
Karlsruhe, Mai 1883.

239. Moritz Traube: Ueber das Verhalten des nascirenden Wasserstoffs gegen Sauerstoffgas.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Herr Hoppe-Seyler¹⁾ hält meinen Versuchen gegenüber²⁾ seine Hypothese von der Sauerstofferregung durch nascirenden Wasserstoff aufrecht. Seine Vertheidigung ist indess wenig stichhaltig und besteht hauptsächlich darin, dass er meine Versuche theils als wahrscheinlich unrichtig hinstellt, ohne sie wiederholt zu haben, theils sie gänzlich unbeachtet lässt.

Bisher hatte man es für selbstverständlich gehalten, dass bei langsamen Verbrennungen die Sauerstoffmoleküle gespalten werden, und, da sich bei solchen Verbrennungen auch fast immer Wasserstoffhyperoxyd bildet, so glaubte man, dieses Hyperoxyd entstehe durch Oxydation des Wassers mittelst abgespaltener Sauerstoffatome. Diese Ansicht habe ich durch zahlreiche Versuche als irrig nachgewiesen. Bei der langsamen Verbrennung werden weder die Moleküle des Sauerstoffs zerlegt, noch active Atome aus derselben abgespalten (denn gleichzeitig anwesende leicht oxydable Körper bleiben intakt), sondern das zum Zustandekommen aller langsamen Verbrennungen durchaus nothwendige Wasser wird zersetzt. So entsteht bei Einwirkung von Zink auf Wasser und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur Zinkhydroxyd (nicht, wie man bisher annahm, Zinkoxyd) und Wasserstoffhyperoxyd nach folgender Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 117.

²⁾ Diese Berichte XV, 659, 2325, 2421, 2434.