

Harz, mit Pikrinsäure keine Verbindung, mit Brom Massen von theeriger Beschaffenheit u. s. w. (Ich erhielt aus dem Gemisch der beiden Methylnaphtaline mit einem Molekül Brom ein wesentlich von 297 bis 300⁰ übergehendes farbloses Oel.)

Mit der Darstellung von Derivaten der beiden Methylnaphtaline bin ich noch beschäftigt; auch die höheren Homologen des Naphtalins gedenke ich in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen und hoffe ich, bald weitere Mittheilungen darüber machen zu können.

Mannheim, 12. April 1884.

215. N. Menschutkin: Ueber die Bildung der Amide aus den Ammonsalzen der organischen Säuren.

(Eingegangen am 15. April.)

Die Ammonsalze der organischen Säuren verlieren beim Erwärmen ein Molekül Wasser und gehen in Amide über. Diese Reaktion kann quantitativ verfolgt werden, indem man das Ammonsalz bei Gegenwart von Amid mit alkoholischem Natron und Phenolphthaleïn alkalimetrisch bestimmen kann (diese Berichte XVI, 321). Das Erwärmen des Ammonsalzes geschah in kleinen Glasröhrchen im Glycerinbade bei verschiedenen Temperaturen, oder im Anilin- oder Nitrobenzoldampf. In bestimmten Zeitintervallen wurden die Glasröhrchen auf die sich bildende Amidmenge untersucht.

Die Bildung der Amide aus den Ammonsalzen beginnt erst über 100⁰, zunächst recht langsam, beschleunigt sich aber so wie die Temperatur höher steigt. Bei allen Temperaturen, mehr oder weniger rasch, stellt sich ein Gleichgewicht ein, die Reaktion ist durch eine Grenze begrenzt. Der allgemeine Gang dieser Reaktion, sowie dessen graphische Darstellung bei verschiedenen Temperaturen sind vollkommen analog der Bildung zusammengesetzter Aether aus einem Alkohol und einer Säure. Um diesen allgemeinen Charakter der Amidbildung zu demonstrieren, gebe ich eine Serie der Versuche über die Bildung des Acetamids aus Ammonacetat bei 155⁰ ausgeführt. Die Zahlen bedeuten Procente des Acetamids.

1 Stunde	4 Stunden	8 Stunden	12 Stunden	24 Stunden
50.9	78.1	80.0	80.0	80.6
72 Stunden	144 Stunden	192 Stunden	216 Stunden	240 Stunden
81.0	81.6	81.6	81.5	81.6.

Die ausführliche Beschreibung meiner Versuche wird im Journal für praktische Chemie erscheinen; hier fasse ich kurz nur die Resultate in folgenden zwei Tabellen zusammen: die erste giebt die Anfangsgeschwindigkeiten der Amidirung der Säuren, also die Amidmenge, die zu Ende der ersten Stunde gebildet wird; die zweite Tabelle giebt die Grenzen der Amidirung bei verschiedenen Temperaturen.

Anfangsgeschwindigkeiten der Amidbildung.

		bei 125 ^o	bei 140 ^o	bei 155 ^o	bei 182.5 ^o	bei 212.5 ^o
Ameisensaures	Ammon	23.41	—	57.46	—	—
Essigsäures	»	6.33	21.36	50.90	78.62	82.83
Propionsäures	»	—	—	50.93	—	—
Buttersäures	»	—	—	42.46	—	82.24
Isobuttersäures	»	0	17.20	37.09	74.32	81.51
Capronsäures	»	4.74	—	48.17	76.07	80.78
Benzoësaures	»	—	—	0.75	—	—
Phenyllessigsäures	»	—	—	36.4	—	—
Anissaures	»	—	—	3.8	—	—

Grenzen der Amidbildung.

		bei 125 ^o	bei 155 ^o	bei 182.5 ^o	bei 212.5 ^o
Ameisensaures	Ammon	52.22	—	—	—
Essigsäures	»	75.10	81.46	82.82	84.04
Propionsäures	»	—	84.71	84.26	85.43
Buttersäures	»	—	84.13	—	Zersetzung
Isobuttersäures	»	77.87	84.67	83.79	Zersetzung
Capronsäures	»	78.08	84.33	Zersetzung	Zersetzung
Benzoësaures	»	—	?	—	—
Phenyllessigsäures	»	—	81.5	—	—
Anissaures	»	—	?	—	—

Die Hauptresultate kurz zusammengefasst sind die folgenden:

In der Tabelle der Anfangsgeschwindigkeiten der Amidbildung sieht man recht deutlich den Einfluss der Temperatur hervortreten, bei deren Erhöhung die Geschwindigkeit der Amidbildung stark beschleunigt wird. Jedoch wird die letztere vollkommen von der Isomerie der Säuren beherrscht: die Amide der primären Säuren bilden sich am raschesten, die der secundären Säuren langsamer, die der tertiären Säuren sehr langsam. Die aromatischen Säuren folgen derselben Regel: die primäre Phenyllessigsäure hat fast die gleiche Geschwindigkeit der Amidbildung als die primären Grenzsäuren, wohingegen die tertiären Benzoëssäure und Anissäure äusserst kleine Geschwindigkeiten zeigen. Bei gleicher chemischer Struktur scheint die Geschwindigkeit zu fallen während das Molekulargewicht steigt. Unter allen untersuchten Säuren hat die Ameisensäure die grösste Geschwindigkeit.

Gehen wir zur Tabelle der Grenzen über. Entgegen dem, was man bei der Aetherbildung beobachtet, verändert sich die Grenze der Amidbildung mit der Temperatur, und wird höher beim Steigen der letzteren. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit und die Grenze der Amidbildung werde ich in meiner ausführlichen Arbeit specieller eingehen. Die Isomerie der Säuren scheint keinen Einfluss auf deren Grenze auszuüben. Die Grenzen der Amidirung der Buttersäure und der Isobuttersäure fallen fast zusammen. Zu bemerken ist, dass die tertiären aromatischen Säuren (Benzoëssäure, Anissäure) so langsam sich amidiren, dass ich überhaupt kaum eine Bildung von 10 pCt. Amid bei ihnen erreichen konnte; die Phenyl-essigsäure hingegen amidirt sich normal. Unter allen untersuchten Säuren zeigte die Ameisensäure die kleinste Grenze.

Verglichen mit den Schlüssen, den Einfluss der Isomerie und des Molekulargewichts der Säuren betreffend, die ich bei der Untersuchung der Aetherbildung machte, ergibt sich deren vollkommene Identität mit den oben angezeigten Regelmäßigkeiten. Es übt somit die Isomerie der chemischen Verbindungen denselben Einfluss bei verschiedenen Reaktionen aus; weitere Versuche sollen zeigen, ob dieser Satz für alle Reaktionen gültig ist.

Petersburg, April 1884.

216. S. M. Losanitsch: Ueber Chlorderivate des Dibromdinitromethans.

[Mitgetheilt in der Sitz. d. serb. gelehrten Gesellschaft.]

(Eingegangen am 15. April.)

Im Dibromdinitromethan, über welches ich früher eine Mittheilung gemacht habe¹⁾, lassen sich nach einander die beiden Bromatome durch Chlor ersetzen.

Chlorbromdinitromethan, $\text{CClBr}(\text{NO}_2)_2$. Ich habe gezeigt, dass sich Dibromdinitromethan mit Alkalihydraten zu salzartigen Verbindungen $\text{CBrM}'(\text{NO}_2)_2$ umsetzt. Wenn man durch die wässrige Lösung des Kaliumsalzes $\text{CBrK}(\text{NO}_2)_2$ Chlor leitet, scheidet sich Chlorbromdinitromethan als ölige Flüssigkeit aus. Das Oel wurde mit Calciumchlorid getrocknet und analysirt. Die Analyse bestätigt die obige Formel.

	Theorie	Versuch
Cl	16.17	16.18 pCt.
Br	36.45	36.60 »
N	12.76	12.45 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 471.