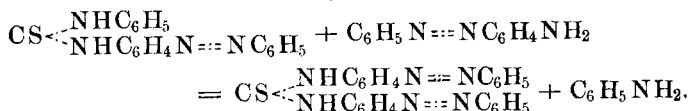


Durch Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd wurde die in absolutem Alkohol suspendirte Substanz in der That in den von mir dargestellten Harnstoff $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \text{NH C}_6\text{H}_4\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5$ zurückverwandelt und dadurch die obige Formel bestätigt. Die Entstehung des Thio-carbamidoazobenzols erfolgt allem Anscheine nach durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf Azobenzolmonophenylthioharnstoff in der durch die nachstehende Gleichung veranschaulichten Weise:



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

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLIV; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 26. Mai.]

(Fünfte Mittheilung.)¹⁾

Abbau der aliphatischen Säurereihe durch Umwandlung der Amide in kohlenstoffärmere Nitrile.

In einer vor einigen Jahren veröffentlichten Arbeit über die Darstellung der primären Alkylamine durch die im Titel bezeichnete Reaction wurde bereits darauf hingewiesen, dass unter den Nebenproducten, von denen die Alkylaminbildung begleitet ist, auch Nitrile auftreten. Bei Beschreibung des Versuchs in der Sextylreihe heisst es nämlich ²⁾: »Das Sextylamin wird noch immer in reichlicher Menge erhalten; die Ausbeute, etwa 70 pCt. der theoretischen, beginnt sich indessen doch schon zu verringern, indem sich zu den bei dem Methylamin bereits näher betrachteten Verlusten noch ein weiterer hinzugesellt, welcher durch Abspaltung von Wasser und Bildung des normalen Nitrils aus dem Amide bedingt wird.« Noch auffallender ist diese Nitrilbildung in der siebenten, achten und neunten Reihe, so dass die Ausbeute an Septylamin schon auf 30 pCt. der theoretischen herabsinkt und zur Darstellung des Octylamins und Nonylamins mit grösserem Vortheil die gemischten Harnstoffe verwendet werden.

¹⁾ Die früheren Mittheilungen anlangend, vergleiche diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XV, 771.

Ich habe damals die in den genannten Reactionen entstehenden Nitrile nicht näher untersucht, mir aber vorgestellt, dass sie einfach durch Wasserabspaltung aus den mit alkalischer Bromlösung behandelten Amidn entstanden. Diese Auffassung ist aber, wie mich neuerdings angestellte Versuche belehrt haben, eine irrige. Die gedachten Nitrile enthalten 1 Atom Kohlenstoff weniger als die dem Prozesse unterworfenen Amide, sie entsprechen in der That den gebildeten Aminen, aus welchen sie durch Abspaltung von 4 Atomen Wasserstoff, in der Form von Bromwasserstoff, entstehen.

In etwas grösserem Maassstabe sind die Versuche in der neunten Reihe bei der Darstellung einer beträchtlicheren Menge von Octylamin ausgeführt worden.

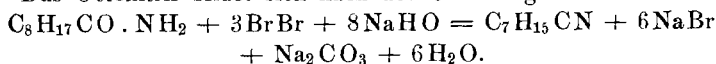
Als Ausgangsmaterial diente die nach den Verfahren von Krafft¹⁾ und Becker²⁾ aus dem Ricinusöl dargestellte Nonoxylsäure (Nonylsäure) vom Siedepunkt 250—252°. Das Amid war durch Erhitzen des Ammoniaksalzes unter Druck auf 230° gewonnen worden³⁾. Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten schwerlöslichen Substanz liegt bei 99°. Wird dieses Amid mit Brom und Alkali behandelt, ganz einerlei ob man die Verhältnisse für Octylaminbildung (1 Mol. Brom und 1 Mol. Amid) oder für Erzeugung des gemischten Harnstoffs (1 Mol. Brom und 2 Mol. Amid) in Anwendung bringt, so entsteht neben Octylamin und Octylnonoxylharnstoff stets eine erhebliche Menge von Octonitril. Man kann aber diese Ausbeute sehr wesentlich steigern, wenn man einen Ueberschuss von Brom auf das Amid einwirken lässt. Als zweckmässig hat sich das Verhältniss von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Amid erwiesen. Man lässt die Mischung beider Substanzen möglichst schnell in eine 10procentige Natronlauge einfliessen, schüttelt um bis zur Bildung einer gleichmässigen, hellgelben Mischung und treibt alsdann das gebildete Nitril durch einen Strom von Wasserdampf über. Das übergehende Nitril enthält noch eine bromhaltige Materie, wodurch es im Wasser zu Boden sinkt. Nochmals mit Wasserdampf aus stark alkalischer Lösung übergetrieben, bildet es eine auf Wasser schwimmende gelbe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, welche zwischen 198 und 200° siedet. Es enthält auch jetzt noch eine kleine Menge Brom, von dem es durch wiederholte Destillation über Alkali nicht getrennt werden konnte, wesshalb es sich auch durch die Analyse nicht identificiren liess. Dass aber hier ein Octonitril vorlag, ergab sich unzweideutig aus der Umwandlung in Octoxylamid.

1) Krafft, diese Berichte X, 234.

2) Becker, diese Berichte XI, 1412.

3) Hofmann, diese Berichte XV 984.

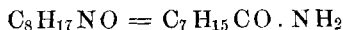
Das Octonitril bildet sich nach der Gleichung:



Aber es vollziehen sich gleichzeitig noch andere Reactionen. Neben Octonitril bilden sich stets erhebliche Mengen von Octylamin und Octylnonoxyharnstoff: gleichzeitig verwandelt sich unter dem Einflusse des Alkalis ein Theil des Amids in Ammoniak und die entsprechende Säure. Die Ausbeute an Nitril beträgt im günstigsten Falle nicht mehr als 25 bis 30 pCt.

Das Octonitril geht mit grosser Leichtigkeit in Octoxylamid über. Man braucht es nur 24 Stunden mit etwa dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure stehen zu lassen und die Mischung alsdann in kaltes Wasser zu giessen. Die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer Krystallmasse, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser bei 105—106° schmilzt. In kaltem Wasser ist das Amid fast unlöslich; in siedendem löst es sich etwas leichter, 100 Gew.-Th. lösen 0.454 Gew.-Th. Amid.

Der Formel

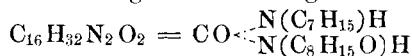


entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	67.13	66.93
Wasserstoff	11.89	11.79.

Gelegentlich einer Arbeit über die Darstellung der Säureamide, welche vor einigen Jahren veröffentlicht worden ist, habe ich bereits das Amid der aus dem Faselöle gewonnenen Octoxylsäure (Caprylsäure) vom Siedepunkt 236—240° beschrieben¹⁾. Der Schmelzpunkt desselben wurde damals zu 94°, also 12° niedriger, gefunden, als der des oben erwähnten.

Die Säure, welche man für die Darstellung dieses Amides verwendet hatte, war indessen keine absolut reine gewesen, wie dies schon aus dem nicht ganz constanten Siedepunkt erhellt, und es mussten daher diese Versuche wiederholt werden. Das erhaltene Amid schmolz auch jetzt wieder bei 94°, allein beim Umkrystallisiren der Substanz aus heissem Wasser stieg der Schmelzpunkt, und nach fünfmaligem Umkrystallisiren war er in der That bei 105—106° constant geworden. Weitere Anhaltspunkte schien die Darstellung des aus dem Amide durch alkalische Bromlösung entstehenden gemischten Harnstoffs



in Aussicht zu stellen.

Diesen Harnstoff hatte ich gleichfalls schon früher (loc. cit.) aus dem bei 94° schmelzenden Amide dargestellt und seinen Schmelzpunkt

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XV, 983.

zu 86° gefunden. Dieser Schmelzpunkt konnte nunmehr gleichfalls nicht mehr als festgestellt betrachtet werden. Der aus der früheren Untersuchung noch vorhandene Harnstoff wurde daher ebenfalls noch mehrfach umkrystallisiert, und in der That stieg der Schmelzpunkt auch dieses Körpers, bis er bei $100-102^{\circ}$ constant geworden war. Aus dem gereinigten, bei $105-106^{\circ}$ schmelzenden Amide dargestellt, ganz einerlei, ob das letztere aus der Fuselölcaprylsäure oder durch Abbau aus der Nonoxylsäure gewonnen worden war, schmolz der Harnstoff bei genau derselben Temperatur. Man konnte hiernach nicht bezweifeln, dass die Säuren verschiedener Abkunft, welchen diese Amide und Harnstoffe entsprechen, identisch sind.

Gleichwohl habe ich, da mir das aus Nonoxylsäureamid dargestellte Octonitril in grösserer Menge zur Verfügung stand, nicht unterlassen, dieses Nitril in die entsprechende Säure überzuführen. Die so gewonnene Octoxylsäure schmolz nach der Destillation über Phosphorsäureanhydrid bei $13-14^{\circ}$ und siedete bei $234-235^{\circ}$.

Bezüglich der aus dem Fuselöle dargestellten Octoxylsäure liegen sichere Beobachtungen über Schmelzpunkt und Siedepunkt nicht vor; es schien mir deshalb von Interesse, zu versuchen, ob sich das Octoxylsäureamid von dem Schmelzpunkte $105-106^{\circ}$ auch aus Octoxylsäuren noch anderen Ursprungs darstellen lasse, welche mit der Fuselöloctoxylsäure für identisch gelten. Eine geeignete Quelle bot sich zunächst in dem Octylalkohol des Heracléumöls, aus welchem Zincke¹⁾ durch Oxydation eine Octoxylsäure dargestellt hat. Diese Operation geht ohne Schwierigkeit von Statten. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bildeten sich neben Octoxylsäureoctyläther reichliche Mengen der gewünschten Säure. Aus dieser Säure wurde nun, durch Erhitzen des Ammoniaksalzes, das Amid gewonnen; es zeigte in der That den Schmelzpunkt $105-106^{\circ}$. Auch für den durch alkalische Bromlösung aus diesem Amide gewonnenen gemischten Harnstoff ergab sich, wie dies nicht anders erwartet werden konnte, der Schmelzpunkt $101-102^{\circ}$, welcher bei dem aus Säuren anderen Ursprungs dargestellten Körper beobachtet worden war.

Nach Versuchen von Fehling²⁾ ist das Cocosnussöl, wenn auch nicht das bequemste, jedenfalls das billigste Ausgangsmaterial für die Darstellung der Octoxylsäure. Die mir zur Verfügung stehende Cocosnussöl-Octoxylsäure war in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Bannow dargestellt worden; sie siedete zwischen 233 und 236° . Das Amid dieser Säure ist bereits von E. Felletár³⁾ durch Behandlung des Äthyläthers mit Ammoniak bereitet worden. Er fand den Schmelz-

¹⁾ Zincke, Lieb. Ann. CLII, 1.

²⁾ Fehling, Lieb. Ann. LIII, 399.

³⁾ E. Felletár, Vierteljahrsh. pr. Pharm. XVII, 358.

punkt bei 110° . Das durch Erhitzen des octoxylsauren Ammoniums unter Druck von mir dargestellte Amid zeigte den Schmelzpunkt $109-110^{\circ}$. Aber schon nach wenigen Krystallisationen sank dieser Schmelzpunkt auf $105-106^{\circ}$, welcher sich durch weitere Krystallisation nicht mehr veränderte. Der aus diesem Amid durch alkalische Bromlösung gewonnene gemischte Harnstoff schmolz bei $101-102^{\circ}$.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass man zu genau denselben Körpern, Amid oder gemischtem Harnstoff, gelangt, ob man von der Fuselölcaprylsäure oder von den Säuren beziehungsweise des Heracläumöls oder des Cocosnussöls oder endlich durch Abbau von der Nonoxylsäure ausgeht.

Es konnte kaum bezweifelt werden, dass man mit Hilfe einer alkalischen Bromlösung wie aus der neunten in die achte, so aus der achten in die siebente, aus der siebenten in die sechste Reihe etc. herabsteigen könne. Ich habe in der That die Nonoxylsäure bis herab in die fünfte Reihe abgebaut. Die Versuche wurden genau so ausgeführt, wie ich dies eben für die genannte Säure beschrieben habe. Das Octoxylamid wurde in das Nitril beziehungsweise das Amid der Septoxyssäure übergeführt, letzteres in das Nitril und Amid der Sextoxyssäure u. s. w. Diese Uebergänge sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher auch die beobachteten Schmelz- und Siedepunkte verzeichnet sind:

9. Reihe	8. Reihe	7. Reihe	6. Reihe	5. Reihe
Nonoxylsäure.	Octoxyssäure.	Septoxyssäure.	Sextoxyssäure.	Quintoxyssäure.
Amid	Nitril			
$C_8H_{17}CONH_2$	$C_7H_{15}CN$	—	—	—
Schmp. 99°	Sdp. $198-200^{\circ}$			
—	Amid	Nitril		
—	$C_7H_{15}CONH_2$	$C_6H_{13}CN$	—	—
—	Schmp. $105-106^{\circ}$	Sdp. $170-180^{\circ}$		
—	—	Amid	Nitril	
—	—	$C_6H_{13}CONH_2$	$C_5H_{11}CN$	—
—	—	Schmp. $95-96^{\circ}$	Sdp. $150-155^{\circ}$	
—	—	—	Amid	Nitril
—	—	—	$C_5H_{11}CONH_2$	C_4H_9CN
—	—	—	Schmp. 100°	Sdp. $138-142^{\circ}$
—	—	—	—	Amid
—	—	—	—	$C_4H_9CONH_2$
—	—	—	—	Schmp. $101-102^{\circ}(?)$

Der Schmelzpunkt (95—96°) der durch Abbau des Octoxylsäureamids dargestellten Septoxylsäure-Verbindung stimmt genau mit demjenigen der früher von Chiozza¹⁾ und Malerba und auch von mir²⁾ aus der Septoxylsäure erhaltenen. Was das Sextoxylamid anlangt, so ist der Schmelzpunkt des aus der Gährungsacpronsäure bereiteten Amids von W. Kelbe³⁾ bei 100°, also bei derselben Temperatur gefunden worden, welche das aus der Septoxylsäure gewonnene zeigt⁴⁾. Das Amid der normalen Quintoxylsäure (Valeriansäure) ist bisher noch nicht studirt worden. Der in der Tabelle gegebene Schmelzpunkt, 101—102°, bedarf noch der Bestätigung; das Amid ist ausserordentlich löslich, und es standen mir nur geringe Mengen zur Verfügung.

Wenn ich bei den beschriebenen Versuchen in der fünften Reihe stehen geblieben bin, so war diese Grenze in dem Verhalten der kohlenstoffärmeren Säureamide gegen alkalische Bromlösung gegeben. Mit jeder Stufe, welche man in dem Systeme niedersteigt, tritt die Nitrilbildung mehr und mehr zurück, indem die gleichzeitig entstehenden Amine nachgerade vollkommen das Uebergewicht gewinnen, so dass es sich schliesslich nicht mehr lohnt, die Amide auf Nitrile zu verarbeiten.

Aber auch in den höheren Kohlenstoffreihen, wie bereits Eingangs dieses Aufsatzes bemerkt ist, wird die Ausbeute an Nitril durch gleichzeitige Amin- und Harnstoffbildung wesentlich beeinträchtigt, der unvermeidlichen Spaltung einer gewissen Menge Säureamid in Ammoniak und Säure gar nicht zu gedenken. Man wird daher auch die Behandlung eines Säureamids mit alkalischer Bromlösung niemals als eine Darstellungsweise des Nitrils empfehlen können. Wohl aber wird man sich gelegentlich mit Vortheil dieser Reaction bedienen, wenn es sich darum handelt, eine Säure in kohlenstoffärmere Homologe überzuführen, welche eine analoge Constitution besitzen. Ist z. B., um nochmals auf die im Vorstehenden verzeichneten Versuche zurückzugreifen, die Nonoxylsäure, welche als Ausgangspunkt derselben dient, wie mit Recht allgemein angenommen wird, die normale Säure, so

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

2) Hofmann, diese Berichte XV, 983.

3) Kelbe, *ibid.* XVI, 1200.

4) Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Irrthum berichtigen, welcher sich in meine Abhandlung über die Darstellung der Amide eingeschlichen hat. In derselben (diese Berichte XV, 983) ist der Schmelzpunkt des normalen Capronsäureamids zu 120°, der des Isocapronsäureamids zu 100° angegeben worden. Diese Zahlen sind bei der Redaction der Abhandlung verwechselt worden. Das normale Capronsäureamid schmilzt bei 100°, während das Isocapronamid den Schmelzpunkt 120° zeigt.

wird man nicht fehlgehen, wenn man sämtliche in absteigender Linie aus ihr gewonnenen Nitrile und Amide als Abkömmlinge normaler Säuren auffasst, aus welchen sich diese normalen Säuren darstellen lassen. Andererseits würde ein Zweifel, ob die Nonoxylsäure wirklich eine normale Säure sei, durch die Beobachtung beseitigt, dass man bei dem Abbau derselben in der sechsten Reihe auf ein Amid stösst, welches mit dem aus einer mit Sicherheit als normal erkannten Sextoxylsäure (Capronsäure)¹⁾ gewonnenen identisch ist. Aber auch bei Entscheidung von Identitätsfragen wird die leichte Ueberführung eines Säureamids in das kohlenstoffärmere Nachbarglied des öfteren willkommene Anhaltspunkte bieten.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen, Hrn. Dr. Johannes Frentzel für die mir bei Ausführung dieser Versuche gewährte Hilfe meinen besten Dank zu sagen.

342. S. Przybytek: Ueber einige Salze der Mesoweinsäure.

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

Bei meiner Untersuchung der durch die Oxydation des Erythrits entstehenden Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_6$ ¹⁾ erlangte ich die Ueberzeugung, dass ich es mit der Mesoweinsäure zu thun habe. Ich begründete meine Ansicht durch beständiges Vergleichen der von mir erhaltenen Säure und deren Salze mit den entsprechenden Salzen und der Mesoweinsäure selbst, die ich zu diesem Zwecke mir aus der Rechtsweinsäure, nach Jungfleisch, darstellte. Ausserdem bewies ich, — was mir besonders wichtig zu sein schien, — dass meine Säure aus dem Erythrite die Fähigkeit besitzt, in die Traubensäure überzugehen und zwar unter denselben Bedingungen, unter welchen auch die Mesoweinsäure in die Traubensäure übergeführt wird. Doch die unvollständige Beschreibung der Salze der Mesoweinsäure war allem Anscheine nach die Veranlassung, dass Prof. Beilstein in seinem Handbuche²⁾ nach der Beschreibung der Mesoweinsäure noch bemerkt, dass die Säure aus dem Erythrite mit der Mesoweinsäure

1) Vergl. Lieben und Janecek, Lieb. Ann. CLXXXVII, 150.

1) Diese Berichte XIV, 1202, und Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg XI (1880), 279.

2) Beilstein, Handb. d. org. Chem., 642.