

Die Dampfdichte wurde nach der Methode von V. Meyer im Dampfe des Benzoëssäureamylesters (250°) bestimmt, wobei die verdrängte Luft über Schwefelsäure gesammelt und gemessen wurde.

Bei 0.1335 g angewandter Substanz betrug das Volum der verdrängten Luft 26.5 ccm bei 22° C. und 750 mm des reducirten Barometerstandes, woraus sich die Dampfdichte im Verhältniss zu Luft auf 3.70 berechnet, während die Formel  $C_8H_{10}O_2$  3.94 erfordert.

Die Untersuchung des Diallyldioxyds, ebenso wie die einiger anderen Dioxyde von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-2}O_2$ , fällt in den Bereich meiner bereits begonnenen Versuche und wünschte ich daher mir das Recht der Ausarbeitung der hierher gehörenden Fragen zu wahren.

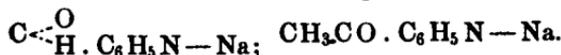
St. Petersburg. Chemisches Laboratorium der Universität.

## 272. Richard Seifert: Ueberführung der Säureamide in Alkylamine.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Säureamiden können bekanntlich durch Einwirkung von Alkylhalogenen freie Amidwasserstoffe nicht substituiert werden. Es gelingt nicht, aus Acetamid und Jodäthyl Aethylacetamid,  $CH_3\text{---}CO\text{---}N\text{---}\overset{H}{\underset{C_2H_5}{\lt;}}$ , darzustellen. Auch aus Acetanilid und Jodäthyl erhält man kein Aethylacetanilid, wenn man nicht einen kleinen Umweg einschlägt:

Gleich dem Ammoniak lassen die Säureamide einen Ersatz von Amidwasserstoff durch Metalle zu:

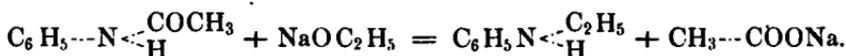


Aus der zuletzt angeführten Verbindung erhielt Hepp<sup>1)</sup> neben Jodnatrium Methylacetanilid, welches beim Verseifen das Hofmannsche Methylanilin lieferte. Ohne Zweifel würde sich auf gleiche Weise Hofmann's Aethylanilin darstellen lassen.

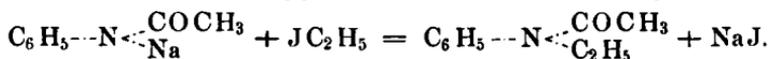
Ich habe eine andere Methode gefunden, Acetanilid in Aethylanilin oder allgemein Säureamide in Alkylamine überzuführen. Erhitzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 327.

man nämlich Acetanilid mit Natriumäthylat im Rohr, so entstehen Aethylanilin und Natriumacetat gemäss der Gleichung:



Die Reaction von Hepp verläuft nach der Gleichung:



Hieraus ist ersichtlich, dass nach den beiden Methoden verschiedene Amidwasserstoffe des Anilins durch Alkyl substituirt werden. Das Entstehen ein. und desselben Aethylanilins ist der directeste Beweis für die immer noch angezweifelte Gleichwerthigkeit der beiden Amidwasserstoffe des Anilins, da an Umlagerungen bei diesen Reactionen wohl nicht zu denken ist.

Nach einigen Vorversuchen habe ich folgende Bedingungen bei Ausführung der Reaction eingehalten:

Ein Gemisch von 20 g Acetanilid (1 Molekül) und einer concentrirten Auflösung von 8 g blankem Natrium (2 $\frac{1}{2}$  Atom) in ganz absolutem Alkohol wurde noch warm in ein Einschmelzrohr gegossen, in welchem es zu einem aus feinen, seidenglänzenden, gelblichen Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrte. Nach etwa 36stündigem Erhitzen auf 170—200° hatte sich der Rohrinhalt sichtbar verändert. Er war jetzt rein weiss und ganz grob krystallinisch.

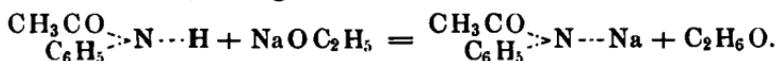
Beim Oeffnen des Rohres entwich eine kleine Menge Wasserstoff. Aus dem Reactionsproducte schied sich auf Wasserzusatz eine Schicht öligler Base ab, welche in günstigen Fällen mit verdünnter Schwefelsäure nur Spuren von festem Anilinsulfat gab, deshalb ohne Weiteres über Kaliumhydroxyd getrocknet und hierauf rectificirt wurde. Die ersten übergehenden Tropfen enthielten viel Anilin. Dann stieg das Thermometer schnell von 199° bis 205°. Eine kleine Menge siedete bei 205—209°. Nach wiederholtem Rectificiren erhielt ich als Hauptantheil ein bei 201—205° C. siedendes Oel, welches mit Chlorkalk keine Farbenreaction gab und dem Aethylanilin Hofmann's auch sonst vollkommen glich.

Bei Ausführung des Versuches ist darauf zu achten, dass die Beschickung des Rohres möglichst frei von Wasser sei, da sonst nicht unbedeutende Mengen von Anilin mitentstehen. Auch das Zuschmelzen der Röhren muss mit Sorgfalt geschehen, weil sich dabei leicht eine grosse Quantität Wasser im Rohr condensirt.

Ganz anders als beim Erhitzen im Rohr verhält sich das Gemisch gleicher Moleküle von Natriumäthylat und Acetanilid, wenn es im offenen Gefäss erwärmt wird.

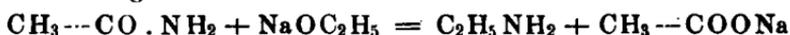
Als ich 1 Molekül Acetanilid (25 g) mit 1 Molekül trockenem Natriumäthylats (13 g) in einer Retorte langsam auf 160—170° erhitzte,

destillirten 9.5 g reinen Alkohols vom Siedepunkt  $78^{\circ}$  ab, eine Menge, welche nahezu 1 Molekül (9 g) Alkohol entspricht. Das anfangs geschmolzene Gemisch war nach Beendigung der Destillation fest und krystallinisch und bestand aus Natriumacetanilid, welches folgender Reaction seine Entstehung verdankt:



#### Aethylamin aus Acetamid.

Um zu constatiren, ob auch Acetamid und Natriumäthylat nach der Gleichung:



reagiren, erhitzte ich ein Gemisch von 12 g Acetamid mit einer absolut alkoholischen Auflösung von 9.5 g Natrium ungefähr 50 Stunden im Rohr auf  $170-200^{\circ}$ . Hiërauf wurde das Rohr mit Eis geköhlt und geöffnet, wobei unter starkem Druck grosse Quantitäten ammoniakalisch riechenden Gases entwichen. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasserdampf destillirt, das in Salzsäure aufgefangene Destillat eingedampft, die zurückbleibende trockene Salzmasse mit Alkohol extrahirt und der Extract verdampft. Nachdem ich den nun verbleibenden Rückstand noch einige Male der gleichen Behandlung mit Alkohol unterworfen hatte, war das Salzgemisch in 5-6 g Salmiak und 1 g Aethylaminchlorhydrat geschieden. Letzteres bildete eine leicht zerfliessliche, strahlige Krystallmasse. Das daraus dargestellte Platindoppelsalz zeigte die charakteristische Form des Aethylaminchloroplatinats, sechsseitige Tafeln.

Beim Erhitzen hinterliessen 0.3650 g der im Exsiccator getrockneten Substanz 0.1422 g Platin. Der Körper  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_6$  verlangt 38.92 pCt. Platin; gefunden 38.95 pCt. Platin.

Für die hier so überwiegende Bildung von Ammoniak lassen sich leicht Erklärungen finden, deren ich mich aber vorläufig enthalte.

Dresden, organ.-chem. Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum.