

N_2O_5 , etwa 30000 W. E. Es kann daher, wenn das eine dem anderen die Elemente des Wassers entzieht, keine bedeutende Wärmewirkung stattfinden.

Die nitrirende Wirkung des Salpetersäureanhydrids wurde von Hrn. Giersbach ebenfalls untersucht. Sie ist zwar viel heftiger als die der Säure, geht aber nicht weiter als diese. Bei Temperaturen unter etwa $55^{\circ} C.$ wird nur Dinitrobenzol und erst beim Erhitzen der Lösung von Anhydrid und Dinitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure bis $160^{\circ} C.$ im offenen Gefässe Trinitrobenzol erhalten.

6. Lothar Meyer: Ueber die Umsetzung von Säureamiden mit Alkoholen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus einer von Hrn. A. Bonz im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit ¹⁾, welche im letzten Hefte (December 1889) der Zeitschrift für physikalische Chemie ausführlich erschienen ist, möchte ich hier folgendes mittheilen.

Die Bildung der Amide aus Ester und Ammoniak ist eine umkehrbare, dem Gesetze von Guldberg und Waage folgende Reaction, indem sich aus Amid und Alkohol Ester und Ammoniak zurückzubilden vermögen. Letzterer Umsatz tritt jedoch bei Anwendung äquivalenter Mengen sehr zurück; seine Affinitätsconstante ist klein gegen die der Amidbildung; aber ein grosser Ueberschuss von Alkohol vermag den grössten Theil des Amides zu zersetzen.

Bezeichnen wir den Gleichgewichtszustand durch:

p Amid + p' Ammoniak + q Ester + q' Alkohol, so gilt für die Umsetzungsquotienten die Gleichung:

$$\frac{p'}{p} : \frac{q'}{q} = x^2$$

oder

$$p' \cdot q = x^2 \cdot p \cdot q',$$

wo x^2 eine ziemlich kleine Zahl ist. Dies heisst, dass im Gleichgewichtszustande relativ viel Alkohol und Amid und wenig Ester und Ammoniak vorhanden ist.

¹⁾ Inaug.-Diss. Tübingen 1888.

Der Gleichgewichtszustand ist von der Temperatur abhängig; je höher die letztere, desto mehr Ester wird gebildet; die Constante x^2 wächst mit steigender Temperatur. Es ist daher für die Darstellung der Amide vortheilhaft, die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten, wodurch freilich der Umsatz verlangsamt wird. Unter 100° scheint die Esterbildung überhaupt nicht stattzufinden; doch ist gleichwohl die Amidbildung auch hier nicht vollständig.

Mit steigendem Moleculargewichte der Alkohol- wie der Säureradicale wächst die Constante x^2 , d. h. die Neigung zur Esterbildung wird grösser. In folgender kleiner Tafel sind die für 210° C. geltenden Mittelwerthe der Constante nach dem Kohlenstoffgehalte der Amide und primären Alkohole zusammengestellt:

Amid	Alkohol	Ester	x^2
C ₂	C ₁	C ₃	0.070
C ₂	C ₂	C ₄	0.094
C ₂	C ₃	C ₅	0.129
C ₃	C ₂	C ₅	0.129
C ₂	C ₄	C ₆	0.152
C ₃	C ₃	C ₆	0.156
C ₄	C ₂	C ₆	0.140
C ₄ (Iso-)	C ₂	C ₆	0.146
C ₄ »	C ₄	C ₈	0.232

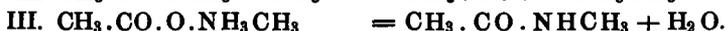
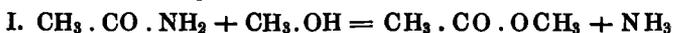
Für secundäre und tertiäre Alkohole ist die Constante sehr klein, also auch hier, wie unter anderen Bedingungen, die Neigung zur Esterbildung sehr gering.

Das Guldberg-Waage'sche Gesetz hat für diesen Vorgang jedoch nur Geltung, so lange Ester und Ammoniak in äquivalentem, d. h. in dem Verhältniss zugegen sind, in welchem sie sich durch die Einwirkung von Alkoholen auf die Amide bilden. Wird einer der beiden Stoffe im Ueberschuss zugesetzt, so ändert die Constante ihren Werth. Die für Acetamid und Aethylalkohol geltende Constante $x^2 = 0.094$ sinkt bei überschüssigem Ammoniak auf $x^2 = 0.084$ und steigt für überschüssigen Ester auf $x^2 = 0.134$. Dies heisst: Ein Ueberschuss von Ammoniak verstärkt die Amidbildung mehr und ein Ueberschuss von Ester vermindert die Esterbildung weniger, als es nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetze in seiner gewöhnlichen, einfachsten Form geschehen sollte.

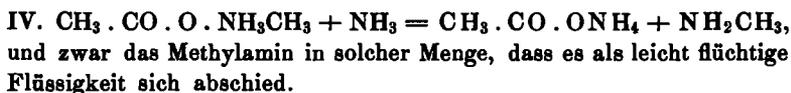
Zur Auffindung dieser Beziehungen waren verschiedene Schwierigkeiten zu überwinden. Zunächst wurden ganz wechselnde Zahlen für den Umsatz gefunden, so lange die auf die Versuchstemperatur erhitzten Röhren langsam abkühlten. Da nämlich die Grenze der

Esterbildung mit fallender Temperatur ebenfalls sinkt, so wurde ein Theil des während des Erhitzens zersetzten Amides während der Abkühlung wieder zurückgebildet, und zwar um so mehr, je langsamer die Abkühlung erfolgte. Nachdem dies erkannt war, wurden die eisernen Röhren, welche die Proben enthielten, aus dem Ofen sofort in kaltes Wasser gebracht und so möglichst rasch abgekühlt.

Eine andere Fehlerquelle, welche anfangs die Untersuchung völlig zu vereiteln drohte, beruhte in einem zunächst räthselhaften fort-dauernden Verschwinden des durch die Wirkung des Alkohols erzeugten Ammoniaks. Die Vermuthung, dass dasselbe von den Bestandtheilen des Glases gebunden werde, erwies sich nur in fast verschwindendem Grade zutreffend. Dagegen ergab sich durch eine systematisch durchgeführte Untersuchung, dass sich aus Ester und Ammoniak eine ganz erhebliche Menge Aminsalz bildet, welches aber sogleich Wasser abspaltet und ein substituirtes Amid bildet; z. B.



Daneben aber bildet sich auch freies Amin:



Obschon sonach das Salz eines substituirtes Ammoniaks eines der Producte der Umsetzung ist, so erwies sich merkwürdigerweise ein Zusatz eines solchen Salzes ohne Einfluss auf den Verlauf des Umsatzes. Acetamid wurde von Aethylalkohol im gleichen Grade zersetzt, mochte Aethylaminacetat zugesetzt werden oder nicht. Letzteres setzte sich dabei so gut wie vollständig zu Aethylacetamid um.

Eine ganz geringe, nur einige Hundertel-Procent betragende Verunreinigung der Amide mit Säure beschleunigt die Esterbildung ganz erheblich. Während von reinem Butyramid durch 5 Mol. Gew. Aethylalkohol in 24 Stunden nur 8.3 pCt. umgesetzt wurden, ergab ein nur 0.044 pCt. Buttersäure enthaltendes Amid in derselben Zeit einen Umsatz von 42 pCt. und ein mit 4.4 pCt. Säure absichtlich versetztes Amid 44 pCt. Es wirkt also die grössere Menge Säure nicht merklich stärker beschleunigend als die geringe Spur.

Wegen dieser Wirkung der Säure war es nöthig, die Amide vollständig säurefrei zu machen. Acetamid wurde, als Krystallmehl in dünner Schicht ausgebreitet, über Aetzkalk und Schwefelsäure vollkommen trocken, neutral und geruchlos. Den Geruch nach Mäuseexcrementen besitzt das reine Acetamid nicht. Die anderen Amide wurden aus wenig ganz absolutem Alkohol um-

krystallisirt und mit wenig Alkohol gedeckt und ausgewaschen. Die so gereinigten säurefreien Amide zeigten die Schmelzpunkte:

Acetamid: 81—82°, Propionamid: 79—80°, Butyramid: 115°, Isobutyramid: 129°. Ein Gehalt von nur 0.7 pCt. Säure drückte den Schmelzpunkt des Propionamides auf 77°, die von A. W. Hofmann beobachtete Zahl herab.

Wenn nach den mitgetheilten Untersuchungen des Hrn. Bonz die Amidbildung aus Ester und Ammoniak den umkehrbaren, dem Guldberg-Waage'schen Gesetze folgenden Vorgängen zugezählt werden muss, so ist es doch sehr bemerkenswerth, dass für die Berechnung des Umsatzes eine Constante nicht ausreicht, sondern ein Ueberschuss jedes der beiden wirkenden Stoffe nach einem besonderen Maasse beschleunigend einwirkt.

7. Giacomo Ciamician: Ueber die physikalischen Eigenschaften des Benzols und des Thiophens.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aehnlichkeit, welche gewisse Verbindungen, die einen sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltigen Kern enthalten, mit den Körpern der aromatischen Reihe aufweisen¹⁾, gehört zweifelsohne zu den interessantesten Thatsachen, welche die neuere Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie zu Tage gefördert hat. Die Verbindungen der Tetroldgruppe, wie man füglich die Furfuran-, Pyrrol- und Thiophenkörper durch einen Sammelnamen bezeichnen könnte, enthalten alle denselben zweiwerthigen Rest $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$, und ist daher die Vermuthung nahe gelegt, dass die Aehnlichkeit, welche diese Substanzen sowohl untereinander, als auch mit den Benzolderivaten zeigen, auf eine analoge Constitution des ihnen gemeinsamen Kohlenstoffskeletts zurückzuführen sei. — Besonders auffallend ist die Uebereinstimmung der Eigenschaften der Thiophenverbindungen mit den Benzolabkömmlingen, und man könnte daher vermuthen, dass diese Analogie durch eine Anordnung der Atome im Tetroldrest $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$ des Thiophens bedingt sei, die jener des Benzolringes vollkommen gleicht.

Ich habe nun nachgesehen, ob aus dem Vergleiche der physikalischen Eigenschaften des Thiophens und des Benzols eine derartige

¹⁾ Siehe auch Hantzsch's Untersuchungen über die Thiazole.