

erhitzt, so löst sich die zuerst ausgeschiedene Salzmasse wieder auf und es geht neben Wasser die neue Base über. Das Destillat wurde nochmals über Kali destillirt, auf die weitere Reinigung der bei etwa 130° siedenden Base jedoch verzichtet. Dieselbe ist ein stark alkalisches, in Wasser wenig lösliches, im Geruch dem Pyrrolidinderivat ähnliches Liquidum. Durch Behandeln mit Jodmethyl wird sie direct in das Jodmethylat übergeführt.

Das Tetramethylpyrrolidinjodmethylat ist in warmem Alkohol bedeutend leichter löslich als das Dimethylpyrrolidinjodmethylat, sein Schmelzpunkt liegt bei 187°.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₂₀ NJ
C	39.92	40.14 pCt.
H	7.42	7.43 »
N	5.3	5.20 »

239. Julius Tafel und Carl Enoch: Ueber die Alkyllirung der Säureamide. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Im Anschluss an das früher Berichtete¹⁾ haben wir neuerdings das *m*-Nitrobenzamid durch Behandlung seines Silbersalzes mit Jodäthyl in *m*-Nitrobenzimidäther übergeführt, um so einen weiteren Beweis für die allgemeine Gültigkeit der betreffenden Reaction für die aromatischen Amine zu erhalten. Andererseits haben wir bei mehreren fetten Aminen, so bei dem Acetamid, Harnstoff, Malonamid, Oxamäthan und Monochloracetamid uns vergebens bemüht, die Reaction durchzuführen. Von einigen dieser Körper lassen sich keine beständigen Silbersalze darstellen, andere geben wohl solche, aber die Einwirkung des Jodäthyls auf dieselben verläuft nicht in der gewünschten Weise. Auch das Phenylacetamid bleibt der Aethylirung unzugänglich.

Aethylirung des *m*-Nitrobenzamid.

Das *m*-Nitrobenzamid haben wir durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid nach der Methode von Reichenbach und Beilstein²⁾ gewonnen. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das Amid

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 103.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 141.

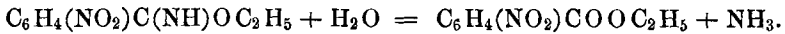
in verdünntem Alkohol gelöst und, wie früher beim Benzamid¹⁾ beschrieben, mit Silbernitrat und Natronlauge gefällt. Man erhält einen weissen, schleimigen Niederschlag, der sich nur äusserst langsam filtriren und auswaschen lässt. Dabei tritt stets eine geringe Zersetzung ein, so dass die Silberbestimmung keine scharfe Zahl liefert.

	Gefunden			Ber. für $C_7H_5N_2O_3Ag$
	I.	II.	III.	
Ag	40.54	40.2	40.09	39.56 pCt.

Getrocknet bildet die Verbindung ein graues Pulver. Dasselbe wurde mit überschüssigem Jodäthyl unter häufigem Umschütteln mehrere Tage auf 50° erwärmt, dann die Masse mit Aether verdünnt, filtrirt und mit ätherischer Salzsäure gefällt. Der salzsaure *m*-Nitrobenzimidäthyläther fällt als weisse, nicht deutlich krystallinische Masse aus, welche filtrirt und mit Aether gewaschen im Exsiccator zu einer hornartigen Masse eintrocknet. Von diesem Product haben wir 90 pCt. der theoretischen Menge erhalten. Zur Analyse wurde dasselbe in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2O_3Cl$
N	11.93	12.14 pCt.
Cl	15.16	15.40 »

Der salzsaure *m*-Nitrobenzimidäther ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung zeigt beim Erwärmen ein eigenthümliches Verhalten. Sie trübt sich unter Ausscheidung eines Oeles, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt und reiner *m*-Nitrobenzoësäure-Aethylester ist. Derselbe entsteht glatt nach der Gleichung:



Der Ester wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Seinen Schmelzpunkt fanden wir bei 43° (uncorrigirt), während derselbe von E. Kopp²⁾ zu 47° , und von Chancel³⁾ zu 42° angegeben worden ist.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_4$
C	55.61	55.38 pCt.
H	4.57	4.61 »

Das Filtrat vom *m*-Nitrobenzoësäureäthylester wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Platinchlorid versetzt und abgedampft. Dabei scheidet sich Platinsalmiak in wohlausgebildeten Krystallen ab.

m-Nitrobenzimidäthyläther, $NO_2-C_6H_4-C(NH)-OC_2H_5$.

Wird das salzsaure Salz des Aethers in kaltem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge kohlen-saurem Natron versetzt, so fällt

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 104.

²⁾ Jahresbericht 1847—48, 737.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 72, 275.

ein farbloses Oel aus, welches mit Aether aufgenommen wird. Letzterer hinterlässt ein gelbliches, dickflüssiges Oel, welches wir bisher nicht zum Krystallisiren bringen konnten. Wir haben daher aus demselben Salze darzustellen versucht, haben aber dabei meist eine Zersetzung des Körpers unter Bildung von Ammoniaksalz beobachtet. Leicht lässt sich das saure Oxalat der Verbindung im reinen Zustand darstellen. Dasselbe fällt, wenn man eine ätherische Lösung des Aethers mit überschüssiger, alkoholischer Oxalsäure versetzt, in wohl ausgebildeten Krystallen aus. Das Salz umzukrystallisiren ist nicht rathsam, weil es sich schon beim gelinden Erwärmen seiner Lösung zersetzt. Wir haben daher das direct ausgefallene Product analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_7$
N	9.62	9.86 pCt.
C	46.74	46.48 »
H	4.35	4.22 »

Das Salz schmilzt bei 132° unter Zersetzung.

m-Nitrobenzamidin, $NO_2-C_6H_4-C(NH)-NH_2$.

Das salzsaure Amidin wurde ganz nach der Methode Pinner's¹⁾ aus dem salzsauren Nitrobenzimidooäther dargestellt und als eine weisse Krystallmasse erhalten. Es löst sich in Wasser sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in farblosen Tafeln gefällt, welche bei 240° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_3O_2Cl$
N	20.84	20.79 pCt.
C	42.07	41.68 »
H	4.10	3.97 »
Cl	17.5	17.6 »

Wird die alkoholische Lösung des salzsauren Amidins mit Platinchlorid versetzt und Aether zugefügt, so fällt ein Platindoppelsalz in schwach gelben, schillernden Blättchen aus. In wässriger Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, liefert das Salz das freie Amidin, welches in concentrirtem Alkali unlöslich, sich als Oel abscheidet und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch viel Aether kann es aufgenommen werden. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine farblose, aber nicht deutlich krystallinische Masse, welche sich in Wasser leicht löst und stark alkalisch reagirt.

Bei Gelegenheit vorstehender Untersuchungen sind wir auf ein merkwürdiges Verhalten der Metallverbindungen von Säureamiden gestossen. Dieselben addiren nämlich zum grössten Theil Jod unter Bildung einheitlicher Substanzen, so haben wir z. B. vom Acetamid-Quecksilber und Benzamid-Quecksilber Verbindungen erhalten, welchen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1647.

wahrscheinlich die Formeln $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{HgJ}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH})_2\text{HgJ}_2$ zukommen. Die Letztere geht beim Behandeln mit Alkohol in einen neuen, schön krystallisirten Körper über, dem wahrscheinlich die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{NH})\text{HgJ}$ zukommt. In ähnlicher Weise addirt Harnstoffsilber Jod unter Bildung eines wenig gefärbten Körpers, der allerdings äusserst unbeständig ist.

Einwirkung von Jod auf Quecksilberacetamid.

Das Quecksilberacetamid wurde von Markownikow¹⁾ als krystallisirter Körper erhalten. Wird derselbe in Aether suspendirt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod verrieben, dann mit Aether zum Entfernen des überschüssigen Jods gewaschen, so bleibt ein ziegelrothes Pulver zurück. Sein Stickstoffgehalt entspricht annähernd der Formel $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{HgJ}_2$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	5.15	5.30	4.91 pCt.

Wird dieses Rohproduct mit Alkohol gekocht, so löst es sich unter Zurücklassung geringer Mengen eines rothen Körpers (wohl HgJ_2) auf, und beim Erkalten scheidet sich ein Oel ab, das bald krystallinisch erstarrt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{HgJ}_2$
N	4.93	4.91 pCt.

Das Jodadditionsproduct löst sich in kaltem Wasser nur in Spuren auf, doch ist es in heissem Wasser ziemlich löslich. Alkohol löst den Körper in der Wärme leicht und scheidet ihn beim Erkalten wieder ab. In Benzol ist er unlöslich. Mit verdünnter Salzsäure übergossen wird dieser Körper schon in der Kälte unter Jodausscheidung zersetzt, während andere verdünnte Säuren ohne Einwirkung auf denselben sind. Beim Erhitzen schmilzt er unter Zersetzung und Bildung eines rothen Sublimats.

Einwirkung von Jod auf Quecksilberbenzamid.

Benzamid-Quecksilber wird, wie beim Acetamid-Quecksilber beschrieben, mit Jod behandelt. Auch hier resultirt ein röthliches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen und Behandeln mit Salzsäure dasselbe Verhalten zeigt wie das Jodacetamid-Quecksilber. Dem Stickstoffgehalt nach hat das Salz die Form:



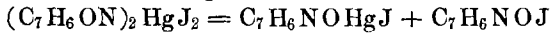
	Gefunden	Berechnet
N	4.20	4.03 pCt.

¹⁾ Jahresberichte 1863, 325.

Wird die rothgefärbte Verbindung mit wenig Alkohol zum Sieden erwärmt, so entfärbt sie sich plötzlich und löst sich dann auf. Die schwach gelbe Lösung wird rasch filtrirt, und scheidet beim Erkalten ein weisses Pulver in mikroskopischen, spitzen Nadeln ab. Dieselben zeigen einen auf die Form $C_6H_5CONHHgJ$ stimmenden Stickstoffgehalt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	3.16	3.22	3.13 pCt.

Die Bildung dieses Körpers müsste nach der Formel:



vor sich gehen. In der That wird, wenn man das alkoholische Filtrat im Vacuum verdunstet, den Rückstand mit Aether auszieht, ein jodhaltiger und quecksilberfreier Körper aufgenommen, welcher sich jedoch schon beim Verdunsten des Aethers unter Jodabscheidung theilweise zersetzt, und daher nicht im reinen Zustand gewonnen werden konnte. Das daneben entstandene Quecksilbersalz schmilzt bei 194^0 und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. In Wasser ist es nicht löslich, beim Kochen tritt Zersetzung ein. Gegen kalte, verdünnte Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure, ist es beständig, von Letzterer wird es sofort unter Jodabscheidung zersetzt.

Einwirkung von Jod auf Harnstoffsilber.

Das Harnstoffsilber, erhalten durch Fällen einer Lösung von Harnstoff und Silbernitrat in Wasser durch Natronlauge, hat nach den Untersuchungen von Mulder ¹⁾ die Zusammensetzung $CON_2H_2Ag_2$. Wird diese Verbindung mit Jod trocken zusammengerieben, so tritt Verpuffung unter Bildung von Jodsilber ein. Wird dagegen die Einwirkung des Jods wie beim Acetamid-Quecksilber vorgenommen, so nimmt das Harnstoffsilber zwei Atome Jod auf und verwandelt sich in eine schwach grünliche Masse, welche ausserordentlich lichtempfindlich ist und sich sehr rasch tief dunkel färbt, ohne dass durch Aether Jod ausgezogen werden könnte.

	Gefunden	Ber. für $CON_2H_2Ag_2J$
J	48.17	48.11 pCt.
N	4.72	5.30 »

Bei schwachem Erwärmen verpufft die Substanz unter Bildung von Jodsilber. Dasselbe geschieht beim Erwärmen mit Alkohol, wobei unter heftigem Aufkochen Jodsilber sich abscheidet und Harnstoff regenerirt wird, dabei wird ein Theil des Alkohols zu Aldehyd oxydirt. Auch aus dem Harnstoffsilberjod wird durch verdünnte Salzsäure das Jod frei gemacht, welches durch Aether ausgezogen werden kann.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1019.