

85. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren. II.¹⁾

(Eingegangen am 27. Februar.)

Amide der unterbromigen Säure (Bromstickstoffe).

Die Klasse der Verbindungen, von welchen hier die Rede ist, besitzt nur eine geringe Anzahl von Vertretern, und viele derselben sind noch fast gar nicht untersucht. Das jedoch, was über dieselben bekannt war, veranlasste mich, zu vermuthen, dass die Bromstickstoffe nichts Anderes seien, als Amide der unterbromigen Säure. Dafür sprach die Bildungsweise dieser Körper. Sie alle sind erhalten worden durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von Alkali, d. i. unter solchen Bedingungen, unter welchen unterbromige Säure oder unterbromigsaurer Salze entstehen. Die Reactionen des am besten bekannten dieser Körper, des von A. W. Hofmann untersuchten Bromylacetamids²⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHBr}$, sprechen ebenfalls für diese Auffassung: das Bromylacetamid oxydirt Ammoniak bis zu Stickstoff und liefert bei der Einwirkung auf Anilin und Phenol gebromte Derivate. Wir wissen, dass unterbromige Säure bromirend wirkt und Ammoniak zu Stickstoff oxydirt; es reagirt also Bromylacetamid wie unterbromige Säure. Hiervon habe ich mich auch durch viele andere Reactionen überzeugen können. Die Lösung des Bromylacetamids besitzt bleichende Eigenschaften, sie oxydirt Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefel, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Jod u. s. w. und bromirt viele Körper. Sehr glatt geht letztere Reaction mit Acetanilid von statten, wobei Bromacetanilid entsteht. Alles dieses führt uns zum Schluss, dass das Bromylacetamid durch Wasser unter Bildung von unterbromiger Säure zersetzt wird.

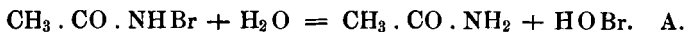
A. W. Hofmann (*diese Berichte* 15, 412) hat gefunden, dass beim Kochen von Bromylacetamid mit Wasser Acetamid regenerirt

¹⁾ Diese Berichte 25, 3617—3624.

²⁾ Hofmann gab diesem Körper den Namen Acetbromamid, der meiner Meinung nach einem andern Körper gegeben werden muss, nämlich dem hypothetischen Bromanhydrid der Acethydroxamsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$.

Hofmann erhielt das Bromylacetamid durch Einwirkung von Brom und Alkali auf Acetamid (*diese Berichte* 15, 408). Nach dieser Methode erhielt ich den Körper nur in sehr geringer Ausbeute. Sehr gute Resultate erhielt ich jedoch bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilberacetamid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NB})_2\text{Hg}$, oder von Quecksilberoxyd, das mit Wasser zu einem Brei zerrührt war, auf ein Gemisch aus Acetamid und Brom. Im ersten Falle wurde das Quecksilberacetamid neben die abgewogene Menge Brom gestellt, das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt und stehen gelassen, bis die Reaction beendet war. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung verdampft. Das Eindampfen der Lösungen darf bei keiner höheren Temperatur als 60° vorgenommen werden.

wird. Daraus zog er den Schluss, dass in diesem Falle folgende Reaction vor sich geht:



Bei der Destillation einer grossen Quantität von Bromylacetamid fand Hofmann im Destillat nur eine geringe Menge unterbromiger Säure ($\frac{1}{20}$), dagegen eine grosse Menge Brom ($\frac{1}{8}$). Die Richtigkeit der Auffassung, dass die Reaction nach obiger Gleichung erfolgt, blieb darnach unbewiesen. Man kann sich jedoch das Vorhandensein einer grossen Menge Brom neben einer kleinen Quantität unterbromiger Säure erklären durch Zerfall der letzteren in Brom und die nicht flüchtige Bromsäure. Ein derartiger Zerfall erfolgt bekanntlich schon bei 60° und findet seinen Ausdruck in der Gleichung: $5 \text{BrOH} = 2 \text{Br}_2 + \text{HBrO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Der gleiche Zerfall erfolgt, äusserst langsam, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher im directen Sonnenlicht. In concentrirter Lösung geht die Zersetzung bedeutend leichter vor sich, als in verdünnter. Trotz dieser Unbeständigkeit der unterbromigen Säure kann man dieselbe unter stark vermindertem Druck ohne Zersetzung destilliren.

Alles bisher von der unterbromigen Säure Gesagte gilt auch für das Bromylacetamid. Bei langem Aufbewahren werden die wasserhaltigen Krystalle desselben braun. Erwärmt man seine wässrige Lösung auf 60° , so erfolgt scheinbar gar keine Veränderung; man braucht jedoch die Lösung nur mit Schwefelkohlenstoff zu schütteln, um sich zu überzeugen, dass sich Brom ausgeschieden hat. Destillirt man die Lösung unter einem Druck von 93 mm, so enthält das Destillat unterbromige Säure und nur geringe Mengen von Brom. So findet die bedeutende Quantität Brom, die Hofmann bei der Destillation des Bromylacetamids gefunden hat, ihre Erklärung. Die Richtigkeit der Gleichung A bewies ich durch die Reaction mit Jodkalium. Es erwies sich, dass 1 Mol. Bromylacetamid aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium 2 Atome Jod ausscheidet; dies entspricht 1 Mol. unterbromiger Säure. Es liefert also Bromylacetamid bei der Zersetzung durch Wasser 1 Mol. unterbromiger Säure, wie dies durch die Gleichung A ausgedrückt wird. Berechnet man aus der gefundenen Menge Jod die vorhandene Menge Brom, so haben wir:

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{HNBr}$ Proc.: Br 57.97; gef. Proc.: Br 57.32, 58.46.

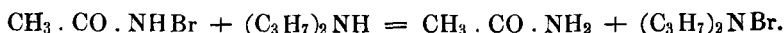
Ein gleiches Resultat erhielt ich bei Bestimmung der Jodmenge, die durch das von Hofmann ¹⁾ erhaltene Dibromylacetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NBr}_2$, ausgeschieden wird. Es erwies sich, dass 1 Mol. dieses Körpers 4 Atome Jod ausscheidet; dieses entspricht der Wirkung

¹⁾ Diese Berichte 15, 413.

von 2 Mol. unterbromiger Säure. Bei der Zersetzung von Dibromylacetamid durch Wasser entstehen mithin 2 Mol. unterbromiger Säure. Aus der ausgeschiedenen Jodmenge wurde der Gehalt an Brom berechnet.

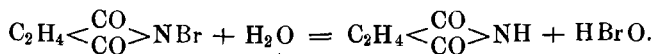
Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NBr}_2$ Proc.: Br 73.73; gef. Proc.: 73.18.

In meiner vorhergehenden Abhandlung¹⁾ habe ich auf die für die Amide der unterchlorigen Säure sehr charakteristische Reaction mit Aminen und Säureamiden hingewiesen. Diese Reactionen lassen sich auch bei den Amidn der unterbromigen Säure beobachten; Bromylacetamid und Dibromylacetamid sind im Stande, die gleiche Wechselersetzung zu bewirken. Ich habe fast ausschliesslich nur das leichter zugängliche Bromylacetamid benutzt. Eine wässrige Lösung dieses Körpers giebt mit einer ebensolchen Lösung eines Amins oder Aminsalzes ein braunrothes Oel, das aus dem dem Amin entsprechenden Amid besteht; z. B.:



Aus einer verdünnten Lösung scheidet sich $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NBr}$ nicht aus; führt man die Reaction jedoch in ätherischer Lösung aus, so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung das entstandene Acetamid aus.

Diese Reaction erwies sich als eine sehr fruchtbare; indem ich mich derselben bediente, gelangte ich zu folgenden Körpern: Bromylsuccinimid, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NBr}$. Aus Succinimid und Bromylacetamid. Gleich dem Chlorylsuccinimid. Schmelzpunkt $161-162^\circ$ (uncorr.). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Aceton, Essigäther und Essigsäureanhydrid. Reagirt, in Gegenwart von Wasser, wie unterbromige Säure. Setzt aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium für je 1 Mol. Brom 2 Atome Jod in Freiheit, entsprechend der Reaction



Ausser auf dem oben angegebenen Wege kann das Bromylsuccinimid auch aus Succinimid und unterbromiger Säure oder Brom und Natronlauge erhalten werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NBr}$ Proc.: Br 44.94; gef. Proc.: Br 44.33, 44.60, 44.83.

Aus einer wässrigen Lösung von Bromylacetamid und Imidokohlensäure-Aethylester, $\text{NH} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, scheiden sich Nadeln des Bromylimidokohlensäure-Aethylesters, $\text{NBr} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus. Dieser scheidet aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium je 2 Atome Jod für je 1 Mol. Brom aus. Zur Bestimmung wurde das rohe Product benutzt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3622 u. 3623.

Analyse: Ber. für $\text{NBrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Proc.: Br 40.80; gef. Proc.: 40.00.

Amylamin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NH}_2$, oder seine Salze geben mit Bromylacetamid das Dibromylamylamid, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NBr}_2$. Dieser Körper stellt ein rothbraunes Oel von starkem, unangenehmen Geruch dar. In Wasser ist es unlöslich, geht jedoch bei langem Stehen mit Wasser zu einem geringen Theil in Lösung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; hierbei treten aber Bromdämpfe auf, was auf die für die unterbromige Säure charakteristische Zersetzung hinweist. Das Dibromylamylamid ist ein sehr unbeständiger Körper. In Gegenwart von Wasser reagirt es wie unterbromige Säure; aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium setzt es für je 1 Atom Brom 2 Atome Jod in Freiheit. Die Wirkung von 1 Mol. Dibromylamylamid entspricht also der Wirkung von 2 Mol. unterbromiger Säure.

Analyse: Gef. Proc.: Br 65.68; ber. f. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NBr}$ Proc.: Br 63.30.

Ausser obigen Verbindungen habe ich aus Bromylacetamid und Aminen noch die folgenden erhalten: Bromyldimethylamid, $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}$, Dibromyläthylamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NBr}_2$, Bromyldiäthylamid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBr}$, Bromyldipropylamid, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NBr}$ und Bromyldiisobutylamid, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NBr}$. Alle diese Körper werden in einer späteren Abhandlung besprochen werden. Hier will ich nur darauf hinweisen, dass sie in ihren Reactionen den beschriebenen Körpern durchaus gleichen. Sie sind noch weniger beständig, als die entsprechenden Chlorylamide. Besonders unbeständig sind die Derivate des secundären Amine, welche häufig explosible Verbindungen darstellen. Die Bromylamide werden leichter verseift, als die Chlorylamide.

Zum Schluss erwähne ich noch einige Versuche, die ich mit dem Chlorylsuccinimid und Bromylacetamid angestellt habe. Es erschien möglich, dass diese Körper als Anhydride der unterchlorigen und unterbromigen Säure sich, ähnlich dem »essigsauren Chlor«, mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verbinden könnten. Alle angestellten Versuche ergaben jedoch ein negatives Resultat. In dieser Beziehung gleichen die Amide den Estern der unterchlorigen Säure, welche sich ebenfalls nicht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verbinden (Sandmeyer).

Sowohl die Gewinnungsmethoden, als auch die Reactionen der in dieser Abhandlung besprochenen Körper weisen darauf hin, dass dieselben zu einer neuen Klasse von Körpern gehören, zu den Bromylamiden oder Amidien der unterbromigen Säure. Bisher war noch für keinen einzigen Körper auf seine Zugehörigkeit zu den Amidien der unterbromigen Säure hingewiesen.

St. Petersburg. Universitätslaboratorium.