

heated. These products are obtained by the action of ozone on the unsaturated acids of the fatty or methane series and such derivatives of these acids as still contain the double bond such as salts, ethers, esters, amides and the like. The process consists in introducing ozone into the unsaturated acid of the fatty or methane series, for instance erucic acid or a derivative still containing the double bond . . . Instead of erucic acid any unsaturated acid of the methane series or any derivative of such acid may be used which belongs to the class called the oleic series and is characterised by a double bond between two carbon atoms The acids of oleic series used in the process, are, it will be observed, free fatty acids, especially unsaturated free fatty acids and their derivatives free from glycerine, in contradistinction to the glycerides of various saturated and unsaturated fatty acids.

Da mir seit dem Jahre 1900 eine ergiebige Ozouquelle fehlt, musste ich zu meinem lebhaften Bedauern auf die wissenschaftliche Abrundung und Veröffentlichung meiner ausgedehnten und resultatreichen Versuche über die Ozonide verzichten.

530. Joachim Biehringer und Wilhelm Borsum:
Ueber umkehrbare Reactionen in der Gruppe der organischen
Säurederivate.

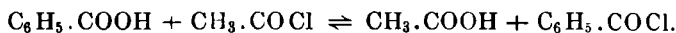
(Eingegangen am 1. October 1906.)

Während in der unorganischen Chemie, besonders bei den Reactionen in wässriger Lösung, die Zahl der umkehrbaren Vorgänge, welche zu einem Gleichgewichte führen, sehr gross ist, gelten im allgemeinen die Reactionen der organischen Chemie, bei denen Kohlenstoffbindungen gelöst oder geschlossen werden müssen, als nicht umkehrbar, als vollständig in einer Richtung verlaufend. Dieser Unterschied dürfte jedoch vielfach nur ein scheinbarer, in den besonderen Verhältnissen der Reactionstemperatur begründeter sein. Die in wässriger Lösung sich abspielenden Reactionen der unorganischen Chemie haben als Ionenreactionen im allgemeinen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine hinreichende Geschwindigkeit; bleiben dabei die entstehenden Producte im Reaktionsgemisch, so geben sie mehr oder weniger Anlass zur Gegenreaction. Die oben genannten Reactionen der organischen Chemie verlaufen fast durchweg erst bei höherer Temperatur mit messbarer Geschwindigkeit; ist einer der beteiligten

Stoffe leicht flüchtig, so wird die Reaction unter gewöhnlichen Umständen in der Richtung dieses Stoffes praktisch vollständig sich abspielen und überhaupt nicht in umgekehrter Richtung geleitet werden können, also als nicht umkehrbar erscheinen. Reagiren z. B. zwei Stoffe A und B auf einander nach der Gleichung $A + B = C + D$ erst bei einer Temperatur, welche oberhalb des Siedepunkts etwa von C liegt, so wird bei dieser Temperatur die Reaction von links nach rechts vollständig verlaufen, von rechts nach links dagegen überhaupt nicht; denn unter diesen Umständen ist dem Stoff C, sei es dass man ihn mit D zusammenbringt, oder dass er bei der Reaction zwischen A und B entsteht, jede Möglichkeit genommen, an der Reaction sich zu betheiligen. Eine solche, und damit eine Umkehrung des Vorgangs ist aber dann vorhanden, wenn man den Stoff C zwingt, im Reactionsgemisch zu verbleiben, indem man z. B. die Stoffe C und D im geschlossenen Rohre auf einander wirken lässt. So verläuft z. B. die Reaction $C_6H_5.COOH + CH_3.COCl \rightleftharpoons CH_3.COOH + C_6H_5.COCl$ im offenen Gefässe bei 120° von rechts nach links, indem sich dabei Acetylchlorid verflüchtigt, im geschlossenen Gefässe, wo dies nicht möglich ist, bei 150° von links nach rechts. Diese Betrachtungen führen weiter zu einem Kunstgriff, mit Hülfe dessen man gegebenen Falls eine Reaction in der gewünschten Richtung führen kann. So tritt z. B. die Reaction $H_2C_2O_4 + 2CH_3.CO.NH_2 \rightarrow C_2O_2(NH_2)_2 + 2C_2H_4O_2$ nicht bei Oxalsäure selbst, wohl aber bei deren Aethylester ein, weil dann der leichtflüchtige Essigester entsteht.

An der Hand dieser Gesichtspunkte ist es uns gelungen, einige Reactionen mit Derivaten organischer Säuren als umkehrbar zu kennzeichnen. Die beschriebenen Versuche sind zunächst nur qualitativer Art. Es wäre sicherlich von grösstem Interesse gewesen, zu untersuchen, ob sie, wie alle umkehrbaren Reactionen, zu einem Gleichgewicht führen, und die Gleichgewichtsconstanten für einige Temperaturen zu ermitteln; indessen scheiterten die darauf zielenden Versuche an den z. Z. noch nicht überwundenen Schwierigkeiten, welche die quantitative Bestimmung der an den einzelnen Reactionen betheiligten, einander chemisch so ausserordentlich ähnlichen Stoffe bietet. Dazu kommt noch, dass diese sich in ihren Eigenschaften gegenseitig beeinflussen können, ein Fall, der ja in der analytischen Chemie häufig vorkommt.

Erste Reaction:



Die Reaction verläuft von links nach rechts im geschlossenen Rohre bei 150° , von rechts nach links beim Erhitzen auf 120° unter gewöhnlichem Luftdruck.

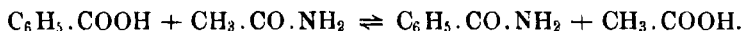
1. Benzoësäure und Acetylchlorid: 3 g Benzoësäure und 10 g Acetylchlorid wurden im geschlossenen Rohre während 6 Stunden auf 150° erhitzt. Um das entstandene Benzoylchlorid zu bestimmen, wurde die Reactionsmasse in Natronlauge eingetragen und mit Phenol behandelt, wobei 2.9 g Benzoësäurephenylester vom Schmp. 68° erhalten wurden. Danach waren also 59.6 pCt. der Benzoësäure in das Chlorid umgewandelt worden.

2. Essigsäure und Benzoylchlorid: 25 g Eisessig und 75 g Benzoylchlorid wurden am absteigenden Kühler erhitzt und der bis 120° übergehende Theil nochmals rectificirt, wobei der von 53—55° übergehende Antheil gesondert aufgefangen wurde¹⁾. Die erhaltene Fraction (9 g) hatte den erstickenden Geruch des Acetylchlorids, rauchte, wie dieses, an der Luft und färbte den Flammensaum blaugrün; sie konnte auch durch mehrmaliges Fractioniren nicht völlig von Essigsäure befreit werden. Die erhaltenen 9 g wurden in Wasser gegeben und auf 250 ccm aufgefüllt. Je 10 ccm = 0.36 g gaben 0.6118 g bezw. 0.6106 g Chlorsilber, was einem Gehalt von 92.98 bezw. 92.77 pCt. Acetylchlorid entspricht.

In einem zweiten Versuche wurde das aus 25 g Eisessig und 75 g Benzoylchlorid gewonnene Acetylchlorid in der Kälte mit Anilin vermischt. Erhalten wurden 19.3 g Acetanilid vom Schmp. 111°, entsprechend 11.23 g Acetylchlorid, wonach also 34.33 pCt. des Eisessigs in das Chlorid umgewandelt waren²⁾.

Wie die Essigsäure verhalten sich auch ihre Ester gegen Benzoylchlorid. Essigsäurephenylester und Benzoylchlorid geben, mit etwas Chlorzink am Rückflusskühler erwärmt, Acetylchlorid und Essigsäurephenylester³⁾.

Zweite Reaction:



Die Reaction erfolgt von links nach rechts unter gewöhnlichem Druck bei 200—210°, besser unter erhöhtem Druck bei 260 ; der

¹⁾ Acetylchlorid siedet nach Gerhardt (Ann. d. Chem. 87, 69 [1853]) und nach Kopp (Ann. d. Chem. 95, 340 [1855]) bei 55—56°.

²⁾ Wie wir nachträglich sehen, ist die Bildung von Chloriden der Fettsäuren durch Erhitzen der Säuren oder ihrer Anhydride mit Benzoylchlorid im Paraffinbade bereits von F. Polzeniusz (Chemikerzeitung 20, 455 [1896]) beobachtet worden. Ferner haben A. Einhorn und F. Hollandt gefunden, dass man Phenole quantitativ in ihre Acetylverbindungen überführen kann, wenn man sie in Pyridin-Eisessig-Lösung kalt mit Benzoylchlorid versetzt (Ann. d. Chem. 301, 99, 111 [1898]).

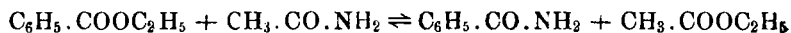
³⁾ O. Döbner, Ann. d. Chem. 210, 255 [1881].

umgekehrte Reactionsverlauf liess sich, auch unter Druck, nicht bewerkstelligen.

i. Benzoësäure und Acetamid: 6,2 g Benzoësäure und 3 g Acetamid wurden in offeem Gefässe im Oelbade 5 Stunden lang auf 200—210° erhitzt, wobei Acetamid und Essigsäure entwichen. Die Masse wurde dann mit 10-procentiger Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt und wiederholt ausgeäthert. Der nach Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde zur Entfernung des Acetamids mit ganz wenig Wasser behandelt und auf Thon abgepresst. Das erhaltene Benzamid schmolz bei 125°; die Ausbeute war klein¹⁾. Besser gelang die Reaction unter Druck. 7 g Benzoësäure und 3 g Acetamid wurden im geschlossenen Rohre während 10 Stunden auf 260° erhitzt. Das Product, in der gleichen Weise wie oben behandelt, ergab 1 g Benzamid vom Schmp. 126°, d. h. 16.3 pCt. der auf Acetamid berechneten Menge.

2. Essigsäure und Benzamid: Wie schon oben erwähnt, gelang es nach 4-stündigem Erhitzen von Benzamid (10 g) und Eisessig (7 cem) im Rohre auf 215° nicht, Acetamid in der Reactionsmasse nachzuweisen, ebenso wenig beim Erhitzen im offenen Gefäss mit aufgesetztem Kühler auf 190°.

Wendet man an Stelle der freien Säuren ihre Ester gemäss der Gleichung



an, so schreitet aus dem oben angegebenen Grunde die Reaction im ersteren Fall viel weiter vor und kann nun auch im umgekehrten Sinn geleitet werden.

3. Benzoësäure-äthylester und Acetamid: 8 g Ester und 4 g Acetamid wurden im zugeschmolzenen Rohr fünf Stunden lang auf 270—290° erhitzt, nachdem bei 190° eine Umsetzung noch nicht eingetreten war. Der Röhreninhalt wurde fractionirt; bei 235° trat Geruch nach Ammoniak und Benzonitril, wohl in Folge der Zersetzung von Benzamid, auf. Der so erhaltene, beim Erkalten erstarrende Rückstand von Benzamid (4 g) schmolz nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Abpressen auf Thon bei 126—127°. Die Ausbeute betrug 62 pCt. auf Benzoësäureester, 47 pCt. auf Acetamid berechnet.

4. Essigsäure-äthylester und Benzamid: 10 g Benzamid und 10 g Essigester wurden im Rohre während sechs Stunden auf 260° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde öfters mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Die aus letzterem beim Verdunsten sich abscheidenden Krystalle wurden mehrmals mit wenig Wasser ausgelangt. Das aus diesen Auszügen sich abscheidende Acetamid (3.1 g) war sehr zerfliesslich, besass den bekannten Geruch, schmolz bei 77—78° und sott bei 220—222°.

¹⁾ Durch Anwesenheit von Acetamid wird die Löslichkeit des Benzamids in Wasser vergrössert. Beide Stoffe bilden keine Mischkrystalle.

Dritte Reaction:

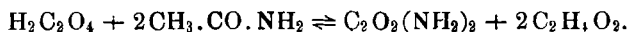


Die Reaction verläuft von rechts nach links im offenen Gefässe, von links nach rechts unter Druck bei 150⁰1).

1) Benzamid und Phenol: die Bildung von Phenylbenzoat, beim Erhitzen der beiden Ingredientien auf Siedetemperatur während 28 Stunden hat schon Guareschi²⁾ beobachtet.

2) Phenylbenzoat und Ammoniak: 8 g Ester und 10 g Phosphorsalz³⁾ wurden 7 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 150⁰ erhitzt. Die Reactionsmasse wurde mit 10-procentiger Natronlauge alkalisch gemacht und das Benzamid mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurden 1.1 g reines Amid vom Schmp. 128⁰ = 22.5 pCt. der Theorie erhalten.

Vierte Reaction:



Die Reaction verläuft, wie schon erwähnt, von links nach rechts nur bei Anwendung des Oxalesters unter gewöhnlichem Drucke, von rechts nach links mit freier Oxalsäure unter Anwendung von Druck bei 220⁰.

1. Oxalsäure und Acetamid: Bei zweistündigem Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure (4 g) und Acetamid (6 g) im offenen Gefässe auf 150⁰ konnten bloss Kohlensäure und Acetonitril, letzteres durch seine rothviolette Flammenfärbung, nachgewiesen werden. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 160⁰ war etwas Formamid entstanden, welches Silbernitrat in der Kälte reducirte.

2. Oxalsäure-diäthylester und Acetamid: 5 g Ester und 6 g Acetamid wurden unter gewöhnlichem Luftdruck während 4 Stunden auf 175⁰ erhitzt, wobei Essigester und Kohlensäure entwichen. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser ausgelaugt, die hinterbleibende schwarze Masse nach dem Trocknen in einem hochsiedenden Bade für sich erhitzt. Es sublimirte eine geringe Menge eines weissen Stoffes um 205⁰, d. h. bei der gleichen Temperatur, wie eine Probe reinen Oxamids, welche sich im gleichen Bade befand.

3. Oxamid und Essigsäure: Die Bildung von Acetamid durch Erhitzen von Oxamid und Eisessig im Rohre auf 220⁰, also die Umkehrung obiger Reaction, hat bereits A. Mason⁴⁾ beobachtet.

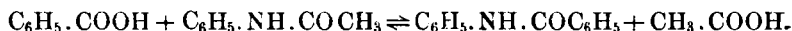
¹⁾ Die Bildung von Säureamiden der Fettreihe aus Alkoholestern und wässrigem Ammoniak hat zuerst Liebig beobachtet (Ann. d. Chem. 9, 12, 129 [1834]; s. a. A. W. Hofmann, diese Berichte 15, 977 [1882]). Die Umkehrbarkeit dieser Reaction hat A. Bonz untersucht (Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 865 [1888], L. Meyer, diese Berichte 22, 24 [1889]).

²⁾ Ann. d. Chem. 171, 141 [1873].

³⁾ Phosphorsalz entwickelt schon beim Schmelzen im Krystallwasser (75—80⁰) Ammoniak.

⁴⁾ Diese Berichte 22, Ref. 316 [1889].

Fünfte Reaction.

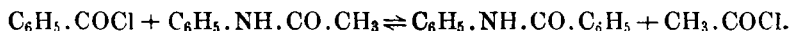


Die Reaction konnte im geschlossenen Rohre bei derselben Temperatur sowohl von links nach rechts, wie von rechts nach links geleitet werden.

1. Benzoësäure und Acetanilid: 4 g Benzoësäure und 4 g Acetanilid wurden im Rohre während 8 Stunden auf 310—350° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde zerrieben, mit kalter, verdünnter Sodalösung ausgelaugt und sodann aus verdünntem Weingeist krystallisirt. So wurden 3.1 g Benzanilid vom Schmp. 160° gewonnen, welche 53.1 pCt. des angewandten Acetanilids entsprechen.

2. Benzanilid und Essigsäure: 7 g Benzanilid und 4 g Eisessig wurden im geschlossenen Rohre 7 Stunden lang auf 310—320° erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde mit 150 ccm siedenden Wassers ausgelaugt, das beim Erkalten sich abscheidende Benzanilid abfiltrirt und das aus der Mutterlauge beim Einengen und Abkühlen auskrystallisirende Acetanilid durch mehrfaches Umlösen gereinigt. Auf diese Weise wurden 0.9 g ganz reinen Products vom Schmp. 110° erhalten.

Sechste Reaction:



Die Reaction verläuft von links nach rechts unter gewöhnlichem Druck, von rechts nach links im geschlossenen Rohre, beide Male bei derselben Temperatur.

1. Acetanilid und Benzoylchlorid: Diese Reaction ist bereits von C. Paal und G. Otten¹⁾, sowie A. Pictet²⁾ untersucht worden, in der Absicht, in das Anilid ein zweites Säureradical einzuführen. Pictet kam dabei zu folgendem Schlusse, der zugleich eine Bestätigung der in der Einleitung vorliegender Arbeit gegebenen Ausführungen vorstellt: Erhitzt man das Gemisch eines Säurederivates eines primären oder secundären, aromatischen oder fetten Amins mit dem Chlorid einer kohlenstoffreicheren Säure auf 140—150°, so wird immer das kohlenstoffärmere Acyl vom kohlenstoffreicheren verdrängt. Aus Acetanilid²⁾ oder Natracetanilid¹⁾ und Benzoylchlorid erhält man so Benzanilid und Acetylchlorid.

2. Benzanilid und Acetylchlorid: Ein Gemisch von je 5 g beider Stoffe wurde im geschlossenen Rohre während 5 Stunden auf 140° erhitzt. In der entstandenen braunen Flüssigkeit wurde das unverändert gebliebene Acetylchlorid durch Zugabe von wenig Wasser zersetzt und sodann das Ganze mit einer alkalischen Phenollösung, welche 5 g Phenol in 200 ccm 10-proc. Natronlauge enthielt, geschüttelt. Erhalten wurden 2.1 g Benzoësäurephenylester, entsprechend 42 pCt. des Benzanilids, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 69° schmolz.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2587 [1890]. ²⁾ Ebenda 3011.

Unter den in den einleitenden Bemerkungen zu dieser Arbeit auseinander gesetzten Gesichtspunkt fällt auch ein vielfach zur Darstellung von Säurederivaten der Amine angewandtes Verfahren, welches darauf beruht, dass man Säureamide mit schwerer flüchtigen Aminbasen erhitzt. Letztere verdrängen dabei das leichter flüchtige Ammoniak, ähnlich wie bei höherer Temperatur Salzsäure durch Schwefelsäure, letztere durch Kiesel- oder Bor-Säure verdrängt wird, indem unter diesen Umständen der leichter flüchtige Stoff aus dem Reaktionsgemische ausscheidet. So hat Kelbe¹⁾ eine ganze Anzahl von Arylderivaten der Fettsäureamide dargestellt, indem er Fettsäureamide mit Aryl-Monoaminen und -Diaminen bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzte; die Umsetzung verläuft dabei um so träger, je grösser die Molekel des angewandten Säureamids ist. Die gleiche Reaction wandten Just²⁾ und Pellizari³⁾ für die Acylderivate des Phenylhydrazins an. Besonders aber diente dies Verfahren zur Herstellung von mono- und symmetrisch di-arylierten Abkömmlingen des Harnstoffes durch Erhitzen von Harnstoff oder Monoarylharnstoff mit aromatischen Aminen⁴⁾; in gleicher Weise, wie letztere, reagirt Phenylhydrazin⁵⁾.

Wir haben zunächst im Anschluss an diese Arbeiten das Verhalten einiger bis jetzt noch nicht nach dieser Richtung hin untersuchter Verbindungen geprüft.

Diphenylamin war auch nach achtstündigem Erhitzen mit Acetamid auf 240^o unverändert geblieben.

Oxamid und Anilin: Um die Einwirkung eines Arylamins auf das Amid einer zweibasischen Säure kennen zu lernen, erhitzen wir Oxamid mit überschüssigem Anilin im offenen Gefässe und erhielten hierbei Monophenyl- und Diphenyl-Oxamid.

10 g Oxamid und 60 g Anilin wurden 15 Stunden lang unter gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden erhitzt, wobei schwache Ammoniakentwicklung auftrat. Da siedendes Anilin das Oxanilid leichter löst, als das Oxamid, so wurde heiss filtrirt; das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, welche das Oxamid leichter aufnimmt, als das Oxanilid, und abermals filtrirt. Der Rückstand (1.5 g) wurde mit etwa 25-proc. Weingeist ausgewaschen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1199 [1883]. ²⁾ Diese Berichte 19, 1201 [1886].

³⁾ Jahresber. für Chem. 1886, 1082.

⁴⁾ A. Baeyer, Ann. d. Chem. 131, 251 [1864]; W. Weith, diese Berichte 9, 820 [1876]; A. Fleischer, ebenda 995; J. Cosack, diese Berichte 13, 1090 [1880]; P. C. Taussig, Monatsh. für Chem. 25, 382, 386 [1904]. u. dergl. m.

⁵⁾ A. Pinner, diese Berichte 20, 2358 [1887]; G. Pellizari, Jahresber. für Chem. 1886, 1083; S. Skinner und S. Ruhemann, diese Berichte 20, 3373 [1887]; Jahresber. für Chem. 1888, 753.

Das hinterbleibende Oxanilid schmolz bei 245° und änderte, reinem Oxanilid zugemischt, dessen Schmelzpunkt nicht. Die weingeistige Lösung ergab beim Einengen einen Körper, welcher bei 223° schmolz, während Monophenylloxamid bei 225° schmilzt.

Acetamid und *o*-Tolidin. Um zu prüfen, wie weit die Aminogruppen eines Diarylendiamins beim Erhitzen mit Acetamid in Wirksamkeit treten, haben wir 5 g *o*-Tolidin und 8 g Acetamid (d. h. das nicht ganz Anderthalbfache der für Tetraacetyl-*o*-tolidin nöthigen Menge) während 8 Stunden im Rohre auf 170°, zuletzt auf 190°, erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit etwa 75 ccm Weingeist ausgezogen, wobei das Tolidinderivat grösstentheils ungelöst zurückblieb. Es schmolz auf Wood'scher Legirung bei 310—311°, während Diacetyl-*o*-tolidin um 314° schmilzt¹⁾. Die Ausbeute betrug 1.5 g = 21.1 pCt. des angewandten *o*-Tolidins. Es war also hierbei, gleichwie beim Acetylieren der Base mit Eisessig, das Diacetylderivat entstanden²⁾.

Diacetyl-*o*-tolidin und *o*-Tolidin. Erhitzt man 1 Mol Diacetyl-*o*-tolidin mit 1 Mol der Base selbst, so tritt die eine Acetylgruppe aus einer Molekel in die andere über; wir erhielten so das noch nicht bekannte Monoacetyl-*o*-tolidin.

3.5 g Diacetyl-*o*-tolidin und 2.5 g *o*-Tolidin wurden 7 Stunden lang im geschlossenen Rohre bis 240° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit Weingeist (etwa 50 ccm) ausgezogen, wobei 0.8 g unverändertes Diacetyl-*o*-tolidin vom Schmp. 315° hinterblieben; aus der weingeistigen Lösung wurde das Monoacetyltolidin mit Wasser als gelblicher Niederschlag gefällt. Wiederholt in Wasser umgelöst, ergab er weissgelbliche Krystalle vom Schmp. 133—135°, welche sich an der Luft schnell grünlich färben und sich in feuchtem Zustande schon bei 100° zersetzen. Sie sind löslich in Alkohol und siedendem Wasser, in letzterem reichlicher als das *o*-Tolidin selber.

0.1503 g Sbst.: 0.4147 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.1493 g Sbst : 15.1 ccm N (20°, 748 mm).

C₁₆H₁₃ON₂. Ber. C 75.59, H 7.08, N 11.02.

Gef. » 75.24, » 6.63, » 11.32.

Wir haben ferner versucht, die Umsetzung zwischen Säureamiden und Arylaminen weiter zu treiben und z. B. im Acetanilid den Anilinrest durch ein hochmolekulares Amin zu verdrängen. Indessen entstand bei neunstündigem Erhitzen von Acetanilid mit β -Naphtylamin auf 360—400° nur β -Dinaphtylamin vom Schmp. 166—167°, welches, mit reinem β -Dinaphtylamin gemischt, den Schmelzpunkt des Letzteren

¹⁾ A. Gerber, Dissertation, Basel 1889, 17, diese Berichte 21, 746 [1888].

²⁾ Die Acetylierung mit Acetamid scheint überall da durchführbar zu sein, wo Eisessig hierfür genügt, aber zu versagen, wenn dazu das Chlorid oder Anhydrid der Essigsäure nothwendig ist, wie z. B. bei Diphenylamin.

nicht veränderte. Die Umsetzung gelang auch dann nicht, als dem Reaktionsgemisch das Chlorhydrat des Amins zugefügt wurde¹⁾.

In den untersuchten Säurederivaten der Amine ist darnach nur der Säurerest, nicht aber der Rest des Amins austauschbar.

Endlich suchten wir noch die Reaction zwischen Säureamiden und Aminbasen umzukehren, indem wir Acetanilid mit Salmiak und Hirschhornsalz im Rohr während 6 Stunden auf 140—150° erhitzten; dabei entstand indessen kein Acetamid, sondern bloss etwas Anilin, welches indessen nur durch Verseifung gebildet sein konnte, weil bei sechsständigem Erhitzen von Acetanilid mit Phosphorsalz auf 150°, wobei freie Säure nicht auftritt, überhaupt keine Veränderung des Ersteren beobachtet wurde. Auch der Versuch, die Reaction zur Darstellung arylitler Harnstoffe umzukehren, führte zu keinem Resultat; Acetanilid wurde bei sechsständigem Erhitzen mit Harnstoff auf 150° nicht angegriffen.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

531. Hermann Grossmann und Bernhard Schück:
Eine neue empfindliche Nickelreaction.
(Nickel-dicyandiamidin.)

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Es ist seit langem bekannt, dass besonders das Kupfer mit organischen Amidverbindungen gefärbte Salze liefert, die zu den ausgesprochenen Complexverbindungen gehören, wie sich aus ihrer Farbe und anormalen Reaction ergibt. Dazu gehören z. B. die Biuretreaction und die eigenthümlichen Kupferverbindungen des Glykocolls und anderer Amidverbindungen, wie sie in neuerer Zeit besonders von Bruni und Fornara²⁾ beschrieben worden sind. Ebenfalls zu dieser Klasse dürfte das intensiv roth gefärbte Kupfersalz des Dicyandiamidins gehören, das gegen Alkali vollkommen beständig ist.

¹⁾ Vergl. E. Vongerichten und C. Bock, Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 249 [1903].

²⁾ Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II 26; Chem. Centralbl. 1904, II, 824, vergl. auch Ley, Zeitschr. für Elektrochem. 1904, 954 und Callegari, Gazz. chim. ital. 36, II, 63 [1906]; s. auch Tschugaeff, diese Berichte 38, 2899 [1905].