

Die Aufarbeitung der wasser-löslichen Produkte von Nr. 24 ist im theoret. Teil beschrieben.

Isolierung der Glykuronsäure als Cinchonin-Salz<sup>13</sup>).

0.27 g Trockenrückstand der Dialyse von Versuch Nr. 24 (Reihe III) wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Blutkohle behandelt, mit Bariumhydroxyd gefällt und der entstandene Niederschlag mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Die saure Lösung wurde vom Bariumsulfat abfiltriert, nochmals mit Blutkohle behandelt, mit Bariumhydroxyd gefällt und der Niederschlag wieder mit wenig Schwefelsäure zersetzt. Die vom Bariumsulfat filtrierte Flüssigkeit wurde nun ammonjakalisch gemacht und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit sehr wenig konz. Salzsäure verrieben, um die organische Säure wieder in Freiheit zu setzen, und mit Alkohol aufgenommen. Die ausfallenden Salze (Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid) wurden abfiltriert und in das Filtrat in der Hitze Cinchonin eingetragen. Jetzt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, aus dem mit Wasser aufgenommenen Rückstand überschüssiges Cinchonin durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform entfernt und die wäßrige Lösung zur Krystallisation eingeengt. Das sich abscheidende glykuronsaure Cinchonin wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Es schmolz, ebenso wie eine kleinere, aus der Mutterlauge noch krystallisierende Portion, bei 204°. Misch-Schmp. 204°. Ausbeute 0.11 g Cinchonin-Salz. Auf Glykuronsäure umgerechnet, sind dies 0.044 g = 16.1%, bezogen auf Trockenrückstand der Dialyse, oder 9.4%, bezogen auf Cellulose.

#### 442. Adolf Parts:

##### Über die Eigenschaften von einigen einfachen Amidien.

(Eingegangen am 3. November 1927.)

Nach den Angaben von Rakshit<sup>1)</sup> bilden sich bei der Einwirkung von Kalium auf die in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Petroläther) gelösten Amide (Form-, Acet-, Propionamid) die entsprechenden Kaliumamide, während Natrium unter Ammoniak-Austritt Natriumdiamide liefert. Aus den so gebildeten Natriumdiamiden und Säurechloriden soll man nach Rakshit leicht Triamide gewinnen können. Bei einer die Eigenschaften von Triamiden betreffenden Untersuchung erwies sich jedoch die obengenannte Synthese beim Triacetamid als äußerst unvorteilhaft, weil die Ausbeuten an reinem Triacetamid im günstigsten Falle 0.5% der theoretischen Menge betragen. In vielen Fällen war die Isolierung der Verbindung überhaupt unmöglich. Es schien, als ob die nach der Vorschrift von Rakshit dargestellte Substanz lediglich nicht genügend reines Natriumdiacetamid sei.

Die nähere Untersuchung der Einwirkung von Natrium auf Acet-, Propion- und Butyramid ergab, daß dieses Metall mit Propion- und Butyramid beinahe ausschließlich unter Bildung von Propion- bzw. Butyramid-natrium reagiert. Beim Acetamid besteht das Reaktionsprodukt aus einer Mischung von Acetamid-natrium und Diacetamid-natrium.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **103**, 1557 [1913].

Auf Grund der Reaktionen:  $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{Na} + \text{H}_2$  und  $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{Na} \rightarrow (\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{Na} + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2$  kann man das sich entwickelnde  $\text{NH}_3$  als Maß für die Bildung der Diacetamid-Verbindung (oder allgemein der Diamidverbindungen) ansehen.

Die Versuche wurden deshalb folgendermaßen angestellt: In thiophen-freies Benzol, das mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung getrocknet war, wurde die zweifache Menge des theoretisch zur Überführung des Amids in die Diamidverbindung nötigen Natriums (in Drahtform) hineingepreßt. Bei allen Versuchen wurden ca. 200 ccm Benzol verwendet. Das Benzol befand sich in einem Kolben mit Gaseinleitungsrohr und eingeschliffenem Kühler. Es wurde stark abgekühlt und dann gewogenes, im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetes, reines Amid zugesetzt. Die Masse wurde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und reiner, getrockneter Bomben-Stickstoff mittels des Gaseinleitungsrohres durch das Benzol geleitet. Das Gasableitungsrohr stand mit zwei Fresenius-Kolben, die mit 1-n. Schwefel-säure gefüllt waren, in Verbindung. Beim Acetamid hat das Kochen des Benzols 7 Stdn. gedauert, beim Propion- und Butyramid 6 bzw. 5 Stdn. Um das nach dem Stillstand der Reaktion im Kolben befindliche und in Benzol gelöste Ammoniak zu gewinnen, wurde das Einleiten von Stickstoff noch über Nacht fortgesetzt. Am nächsten Morgen titrierte ich die im Fresenius-Kolben befindliche Schwefelsäure.

Die Ergebnisse sind übersichtlich in der untenstehenden Tabelle angeordnet. In dieser sind auch einige Versuche verzeichnet, die ohne  $\text{NH}_3$ -Bestimmung ausgeführt wurden, um möglichst genau nach Rakshits Vorschrift zu arbeiten. Die Dauer der Reaktionen war aber stets wenigstens 2-mal so groß wie bei Rakshit, weil man sonst mit nur wenigen Prozenten Ausbeute (an unreinem Material!) rechnen mußte.

Diacetamid: % Na .....	28.09	—	—	23.19
% N .....	—	15.48	16.32	16.01
% $\text{NH}_3$ .....	—	41.04	27.4	—
Für $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{Na}$ : % Na ...	28.38,	% N ...	17.29	
Für $(\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{Na}$ : % Na ...	18.69,	% N ...	11.38	
Dipropionamid: % Na .....	24.37	24.56	24.14	24.19
% N .....	—	—	—	14.23
% $\text{NH}_3$ .....	—	4.49	13.76	7.38
Für $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{Na}$ : % Na ...	24.19,	% N ...	14.73	
Für $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{Na}$ : % Na ...	15.22,	% N ...	9.27	
Butyramid: % Na .....	21.44	21.49	21.34	
% N .....	—	—	—	
% $\text{NH}_3$ .....	—	3.39	4.96	
Für $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{Na}$ : % Na ...	21.09			
Für $(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{Na}$ : % Na ...	12.84			

Aus den Analysen-Resultaten ist der Schluß zu ziehen, daß Propionamid und Butyramid bei der Natrium-Einwirkung hauptsächlich Amidnatrium-Derivate bilden. Die Menge des entwickelten Ammoniaks steigt beim Übergang vom Butyramid zum Propionamid und Acetamid. Ganz vollständig ist auch die Bildung von Diacetamid-natrium keinesfalls. Somit fällt der prinzipielle Unterschied zwischen Natrium und Kalium, der nach Rakshit zwischen diesen Elementen bezüglich der Einwirkung auf aliphatische Amide bestehen soll, fort. Der Unterschied kann nur ein gradueller sein, denn auch bei der Einwirkung von Kalium auf die genannten Amide soll nach genanntem Autor sich  $\text{NH}_3$  entwickeln.

Bringt man Natrium mit unter Benzol geschmolzenem Acetamid nach Bender<sup>2)</sup> zusammen, so besteht das Reaktionsprodukt ebenfalls aus einer Mischung von Acetamid- und Diacetamid-natrium, wie die Analysen-Resultate zeigen. Die nach Bender dargestellte Verbindung enthält 20.91% Na, statt der theoretisch für Diacetamid-natrium geforderten 18.69%.

Eine weitere Stütze speziell für die Anschauung, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Propionamid sich Propionamid-natrium bildet, ist folgende Synthese von Dipropionamid aus Propionylchlorid und Propionamid-natrium: 12 g Propionamid-natrium (gewonnen durch Kochen der theoretischen Mengen von Propionamid und Natrium in Benzol-Lösung bis zum Verschwinden des Natriums) wurden in 200 ccm Benzol suspendiert und mit der berechneten Menge Propionylchlorid versetzt. Das Propionylchlorid war mit dem gleichen Volumen Benzol verdünnt. Das Zusetzen der Propionylchlorid-Lösung geschah in Portionen von je 3 ccm. Die Lösung wurde hiernach auf dem Wasserbade 1 Stde. gekocht. Hierbei verschwindet die Suspension von Propionamid-natrium, und es bildet sich ein Niederschlag von Natriumchlorid. Die Lösung wird heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich 8 g Dipropionamid ab. Destilliert man das Benzol aus der Mutterlauge ab, so bleiben weitere Mengen von Dipropionamid zurück. Zur Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisiert.

Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom des Dipropionamids wird bei 24-stdg. Kochen des in Benzol gelösten Amids mit Na-Draht durch Natrium ersetzt. Es bildet sich ein weißer, feiner Niederschlag von Dipropionamid-natrium. (Gef. 16.01% Na und 9.10% N, berechnet 15.22 bzw. 9.27%.)

Es ist trotzdem nicht ausgeschlossen, daß aus reinen Diamidnatrium-Derivaten und Säurechloriden sich Triamide darstellen lassen. Als Beispiel habe ich Tribenzamid aus Benzoylchlorid und Dibenzamid-natrium (nach Bender l. c. dargestellt) gewonnen. Berechnete Mengen der beiden Verbindungen wurden in Benzol 20 Min. gekocht. Zur Abscheidung des Tribenzamids kann man seine Eigenschaft, in Alkohol praktisch unlöslich zu sein, benutzen. Die Verbindung bildet sich sehr leicht und glatt.

Tartu (Dorpat), Physikal.-chem. Laborat. d. Universität. August 1927.

#### 443. A. Skita:

### Über die Kern-Hydrierung der Chinone in nicht-sauren Medien.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 8. November 1927.)

Während nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen ist, daß die katalytische Kern-Hydrierung der Chinone unter Verwendung der verschiedenen Metall-Katalysatoren prinzipiell in demselben Sinne verläuft, bleibt noch die Untersuchung der Frage von Bedeutung, wie weit die Anwendung der die Hydrierung beschleunigenden Säuren dabei erforderlich ist, oder — worauf diese Frage praktisch hinausläuft — ob die katalytische Chinon-Hydrierung zu hydrocyclischen Verbindungen

<sup>2)</sup> Dissertat., Erlangen 1892.