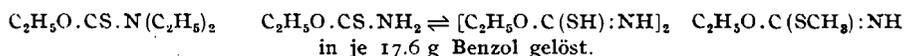


Sulphydrylgruppe nach v. Auwers¹⁰⁾ dann wie Hydroxyl zu assoziieren vermag, wenn ihr negative Atome benachbart sind:



Sbst.	0.1934	0.3077	0.2482	0.4159	0.5878	0.2453	0.4929
M.-G. gef.	177	172	115	124	131	114	116
M.-G. ber.	161		105	→	210	119	

Im homogenen Zustand werden die Thio-amide mit derselben Wahrscheinlichkeit echte monomolare Amide von der Formel $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ sein, mit welcher die schwefel-freien sog. Säure-amide assoziierte Imido-hydrine $[\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH}]_n$ sind.

Daß von den sog. Säure-amiden die Imido-hydrin-Form $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH}$ viel begünstigter ist als die der echten Amide $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff viel größer ist als zum Stickstoff. Umgekehrt sind die echten Thio-amide $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ deshalb stabiler als die Thio-imido-hydrine $\text{R} \cdot \text{C}(\text{SH}) : \text{NH}$, weil der Wasserstoff zum Stickstoff eine größere Affinität besitzt als zum Schwefel.

Nur das kryoskopische Verhalten gewisser nitrierter Säure-amide, z. B. des Benz-*o*-nitroanilids, spricht nach v. Auwers¹¹⁾ gegen ihre Auffassung als Hydroxyl-Verbindungen, worauf ich von ihm freundlichst aufmerksam gemacht worden bin. Dieselben sollen deshalb erneut noch genauer untersucht werden.

Hrn. Dr. Helmut Schwedler statue ich für seine wertvolle Mitarbeit hierdurch meinen besten Dank ab.

96. A. Hantzsch:

Über die vermeintlichen Imid- und Amid-chloride, die Salze der Nitrile und Säure-amide, sowie über den Chemismus der Umwandlung von Nitrilen in Säure-amide.

(Eingegangen am 16. Januar 1931.)

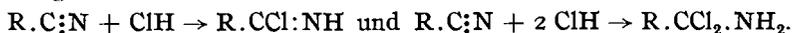
Die seit Jahrzehnten bekannten, aus Säure-amiden durch Phosphor-pentachlorid entstehenden Verbindungen sind schon von ihrem Entdecker Gautier, sowie von A. Engler, W. Biltz und anderen als Imid-chloride $\text{R} \cdot \text{CCl} : \text{NH}$ aufgefaßt worden unter der Annahme, daß hierbei primär die Amidchloride $\text{R} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NH}_2$ entstehen; jedenfalls deshalb, weil durch PCl_5 aus monoalkylierten Säure-amiden $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ unzweifelhafte monoalkylierte Imidchloride $\text{R} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ entstehen und ebenso aus dialkylierten Säure-amiden $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ echte dialkylierte Amidchloride $\text{R} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$; vielleicht auch deshalb, weil die letzteren als Verbindungen von der empirischen Formel $\text{R} \cdot \text{CNH}_2\text{Cl}_2$ strukturell überhaupt nicht anders formuliert werden können. So sollen auch aus den primär gebildeten Amidchloriden $\text{R} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NH}_2$ die Imidchloride erst sekundär durch Abspaltung von Salzsäure entstehen¹⁾; und da auch

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. **30**, 535 [1899].

¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **30**, 529 [1899].

¹⁾ Anschütz, Lehrbuch d. Organ. Chem. I, 359 [1929].

aus Nitrilen durch Anlagerung von Halogenwasserstoffen Verbindungen von der empirischen Formel $R.CNHX$ und $R.CNH_2Cl_2$ entstehen, hat man nicht nur behauptet²⁾ „aus den Nitrilen entstehen die Imidchloride durch Anlagerung von Salzsäure“, sondern auch hinzugefügt: „Amid- und Imidchloride gehen durch Wasser wieder in die Säure-amide zurück“. Letzteres soll sich nicht nur auf die Alkylderivate, sondern auch auf die Additionsprodukte der Nitrile beziehen³⁾, die sich hiernach bilden würden gemäß den Gleichungen:



Allein diese Ansichten und Formulierungen sind unrichtig; denn es wird chemisch, kryoskopisch und optisch bewiesen werden, daß aus diesen Anlagerungsprodukten der Nitrile, auch durch Hydrolyse, niemals primär Säure-amide, sondern stets wieder die ursprünglichen Nitrile entstehen und ferner, daß sowohl echte Nitriliumsalze $R.C:N, HX$ als auch echte Säure-amidsalze vom Typus der Imido-hydrine $R.C(OH):NH_2X$, besonders von starken Sauerstoffsäuren, bestehen, die sich auch aus ersteren bilden können.

Zur genaueren Untersuchung sind zunächst zahlreiche neue Additionsprodukte von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff an aromatische und aliphatische Nitrile dargestellt worden, und zwar meist nach der einfachsten Methode durch Einleiten der Halogenwasserstoffe in die wasserfreien ätherischen oder benzolischen Lösungen. Hierbei werden meist die Dihaloide gefällt, weil sie schwerer löslich sind als die Monohaloide. Beide geben die addierte Säure so rasch wieder ab und sind so empfindlich gegen Feuchtigkeit, daß sie auch im Exsiccator über P_2O_5 und KOH nur bis zu annähernder Gewichtskonstanz gebracht werden konnten und deshalb bei der Titration des in wäßriger Lösung frei gemachten Halogenwasserstoffs auch nur annähernd genaue Resultate ergaben.

Von diesen Nitriliumhaloiden sind, wie von den Phosphoniumhaloiden, die Chloride am zersetzlichsten und die Jodide am beständigsten, was schon W. Biltz⁴⁾ gefunden hat.

Monohydrochloride $R.CN, HCl$ konnten auf die oben angegebene Weise überhaupt nicht isoliert werden; so wurde auch aus Zimtnitril nicht das von J. Houben⁵⁾ beschriebene Monohydrochlorid erhalten, sondern das Dihydrochlorid $C_6H_5.CH:CH.CN, 2HCl$:

ber. für 1 Mol. HCl 22.5, für 2 HCl 35.1% HCl ; gef. 35, 38, 35% HCl .

Auch bei Ausschluß von Lösungsmitteln sind primär bisher nur Dihydrochloride erhalten worden; so das *p*-Tolunitrilium-dihydrochlorid $CH_3.C_6H_4.CN, 2HCl$, das aber nur in einer Atmosphäre von HCl beständig ist und durch Überleiten von HCl über das in einem U-Rohr auf Glaswolle fein zerteilte Nitril bis zur Gewichtskonstanz dargestellt wurde. Nach Abzug der freien Salzsäure und Berücksichtigung der hierdurch erforderlichen Korrekturen wurden gut stimmende Zahlen erhalten.

Ber. für 2 HCl : 38.4%. Gef. 38.1, 38.6%.

²⁾ Lehrbuch I, 313 [1909].

³⁾ Deshalb ist auch deren Existenz noch kürzlich von v. Braun und A. Heymons in ihrer Arbeit „Über Imid- und Amid-chloride nicht aromatischer Säuren“ (B. 63, 3191 [1930]) als selbstverständlich angenommen worden.

⁴⁾ B. 25, 2533 [1892].

⁵⁾ B. 59, 1594 [1926].

Die folgenden, bisher noch nicht bekannten Hydrobromide und Hydrojodide wurden aus den Lösungen der Nitrile in Benzol oder Äther durch Einleiten der trocknen Halogenwasserstoffe ausgefällt. Hierbei wurde auffälligerweise vom Trichlor-acetonitril aus der Benzol-Lösung auch bei Überschuß von HBr nur das Monohydrobromid, dagegen aus Äther das Dihydrobromid erhalten, während Phenyl-acetonitril und Zimtnitril auch bei Überschuß von HBr nur 1 Mol. Säure addieren, die übrigen Nitrile aber stets nur als Dihydrobromide gefällt wurden.

Auch hier seien nur die Analysen der durch Einwerfen in Eiswasser frei gemachten und durch Titration bestimmten Halogenwasserstoffe angeführt:

Trichlor-acetonitriliumbromid, $\text{CCl}_3\text{.CN}$, HBr (aus C_6H_6):

HBr. Ber. 35.9%. Gef. 33, 34, 35, 32%.

Phenyl-acetonitriliumbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CN}$, HBr:

HBr. Ber. 40%. Gef. 39, 40, 38%.

Zimtnitriliumbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CN}$, HBr:

HBr. Ber. 39%. Gef. 40, 36, 38, 39%.

Dihydrobromide:

Benzonitrilium-Dihydrobromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CN}$, 2HBr:

2HBr. Ber. 61.1%. Gef. 57, 56, 59, 60%.

p-Tolunitrilium-dihydrobromid, $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CN}$, 2HBr:

2HBr. Ber. 58.0%. Gef. 54, 56, 58, 57%.

Acetonitrilium-dihydrobromid, $\text{CH}_3\text{.CN}$, 2HBr:

2HBr. Ber. 79.8%. Gef. 78, 78, 79%.

Trichlor-acetonitrilium-dihydrobromid, $\text{CCl}_3\text{.CN}$, 2HBr (aus Äther):

2HBr. Ber. 52.8%. Gef. 52.6, 51.8, 53.9%.

Die Dihydrojodide sind schwach gelb; sie zersetzen sich im Exsiccator langsam unter Abscheidung von Jod.

p-Tolunitrilium-dihydrojodid, $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CN}$, 2HJ:

2HJ. Ber. 68.6%. Gef. 66.4, 65.3%.

Phenyl-acetonitrilium-dihydrojodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CN}$, 2HJ:

2HJ. Ber. 68.6%. Gef. 66.8, 65.7%.

Acetonitrilium-dihydrojodid, $\text{CH}_3\text{.CN}$, 2HJ:

2HJ. Ber. 86.2%. Gef. 84.1, 82.9%.

Daß die Dihydrohalogenide über P_2O_5 und KOH zuerst in Monohydrohalogenide übergehen, auch wenn letztere sich nicht isolieren ließen, wurde am *p*-Tolunitrilium-dihydrobromid durch die von Zeit zu Zeit bestimmte Gewichtsabnahme nachgewiesen und ist in Fig. I graphisch dargestellt. Der erste scharfe Knick der Kurve ist nur durch Verdunsten des noch anhaftenden Lösungsmittels vorgetäuscht; dann senkt sie sich regelmäßig rasch, bis 1 Mol. HBr weggegangen ist; von da ab sinkt sie langsamer, weil das Monohydrobromid beständig ist.

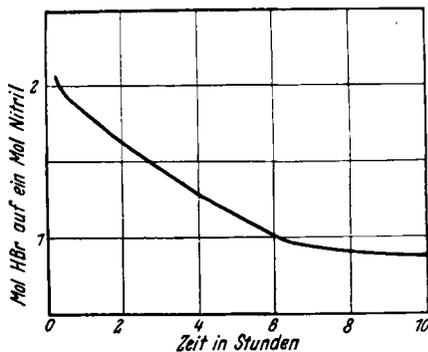


Fig. 1. $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CN}$. 2HBr — HBr → $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CN}$. HBr.

Nitriliumperchlorate konnten nicht isoliert werden. Aus einer mit Nitro-methan verdünnten absoluten Perchlorsäure fällt nach Zusatz von Benzonitril, Acetonitril und Trichlor-acetonitril kein Salz aus, beim Eintropfen der beiden ersteren in homogene, stark gekühlte Perchlorsäure tritt heftige Explosion ein; nur Trichlor-acetonitril löst sich glatt, aber ohne Bildung eines festen Salzes. Nitriliumsulfate von der einfachsten Formel $[R.C:NH]SO_4H$ waren ebensowenig im festen Zustande zu gewinnen, sondern nur ein einziges Dimol-Sulfat, das den Dihaloiden entspricht; nämlich das Triphenyl-acetonitrilium-sulfat $[(C_6H_5)_3C.C:NH]SO_4H, SO_4H_2$. Es krystallisiert aus der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des Nitrils in Schwefelsäure beim Abkühlen in glänzenden Nadeln, schmilzt gegen 80^0 unt. Zers., ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und regeneriert durch Eiswasser sofort das reine Nitril vom Schmp. 127^0 , also nicht das Säure-amid $(C_6H_5)_3C.CONH_2$ vom Schmp. 240^0 .

$2 SO_4H_2$. Ber. 42.2. Gef. 41.8, 43.7.

Die Existenz der einfachen Nitriliumsulfate und zugleich ihre Natur als echter Salze ist jedoch erwiesen worden durch die kryoskopische Untersuchung der Lösungen von Nitrilen in absoluter Schwefelsäure. Sie sind darin wie alle normalen binären Elektrolyte, also wie die Alkalisulfate, wie Ammoniak, das als $[NH_4]SO_4H$, und Wasser, das als $[H_3O]SO_4H$ gelöst ist, als praktisch völlig dissoziierte Sulfate $[R.C:NH]SO_4H$ mit reichlich 60% (statt 50%) der aus den Δ -Werten berechneten Molekulargewichte gelöst.

Bei den folgenden Bestimmungen sind, um Raum zu sparen, nur die aus den Schmelzpunkts-Erniedrigungen berechneten Molekulargewichte vor den allein wichtigen prozentualen Werten angeführt.

p-Tolunitril: M.-G. = 117. Gef. 78.4, 76.7, Proz. d. ber. M.-G. Gef. 67.0, 65.5.

Die leicht flüchtigen einfachsten aliphatischen Nitrile wurden in Glaskügeln abgewogen, die erst unter der Schwefelsäure geöffnet wurden. Dennoch ergaben sich dadurch etwas zu hohe Werte, daß, auch wegen der großen Lösungswärme dieser Nitrile, geringe Mengen unabsorbiert entwichen.

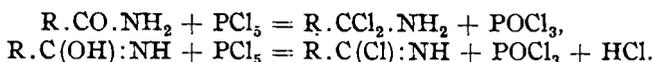
Acetonitril: M.-G. = 41. Gef. 29.0, 28.0, 29.1, Proz. d. ber. M.-G. Gef. 71, 68, 71.

Propionitril: M.-G. = 55. Gef. 37.0, 38.2, 37.3, Proz. d. ber. M.-G. Gef. 67, 69, 68.

Daß aus den Halogenverbindungen $R.CN, HX$ und $R.CN, 2HX$ auch durch Wasser primär nur die ursprünglichen Nitrile entstehen, wurde am einfachsten an denen des festen *p*-Tolunitrils, aber auch an den oben untersuchten aliphatischen Nitrilen analytisch nachgewiesen. Ebenso verhielten sich auch die aus den zugehörigen, nicht substituierten Säure-amiden durch Phosphorpentachlorid entstehenden angeblichen Imidchloride, die also auch nicht die leicht nachweisbaren ursprünglichen Säure-amide regenerieren. Damit ist chemisch bewiesen, daß sie mit den Nitriliumhaloiden identisch sind. Dasselbe gilt für die sog. Amidchloride von der vermeintlichen Strukturformel $R.CCl_2.NH_2$, die danach tatsächlich Nitrilium-dihaloide $R.C:N, HX, HX$ sind, deren zweites Molekül HX ebenso wie bei den Triaryl-methylhaloiden $Ar_3C.Cl, HCl$ und sauren Diazoniumhaloiden $Ar.N_2Cl, HCl$ gewissermaßen als Lückenbüßer angelagert ist. In Übereinstimmung hiermit entstehen auch durch trocknes Ammoniak aus diesen Haloidverbindungen nicht, wie z. B. aus den Imidchloriden $R.C(Cl):NH$ zu erwarten wäre, Amidine $R.C(NH_2):NH$, sondern neben Salmiak ausschließlich Nitrile.

Diese Versuche seien wegen ihrer Einfachheit nicht genauer beschrieben; ebensowenig die folgenden, durch die nachgewiesen wurde, daß aus diesen Salzen bei sorgfältiger Behandlung mit Eiswasser stets glatt die Nitrile regeneriert werden. Wenn nach verschiedenen Angaben hierbei auch Säureamide erhalten wurden, so kann dies nur dadurch erklärt werden, daß die Nitrile wegen mangelnder Kühlung in der sauren Reaktionsflüssigkeit sekundär partiell in Säureamide umgewandelt worden waren.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide wird nach Obigem zuerst in zweierlei Richtung verlaufen, je nachdem sie als echte Amide oder als Imidohydrine reagieren:



Die hierbei primär entstandenen, nicht existenzfähigen Amid- und Imidchloride spalten sich spontan intramolekular in Nitrile und Salzsäure oder lagern sich um in die Nitriliumsalze $R.C:N, HCl$ bzw. $R.C:N, HCl, HCl$.

Die kryoskopische Untersuchung der Säureamide in absoluter Schwefelsäure ergab analoge Resultate wie die der Nitrile. Sie sind also darin, wie die folgenden Bestimmungen zeigen, gleichfalls als dissoziierte Sulfate gelöst. Dies gilt sowohl für die einfachen als auch für die am Stickstoff alkylierten Derivate⁶⁾.

Acetamid: M.-G. = 59. Gef. 33.9, 34.8, 35.8, Proz. d. ber. M.-G. Gef. 57, 59, 61.

Benzamid: M.-G. = 121. Gef. 73.8, 70.5, 68.8, Proz. d. ber. M.-G. Gef. 61, 59, 57.

p-Toluylamid: M.-G. = 135. Gef. 86.3, 85.0, 81.8. Proz. d. ber. M.-G. Gef. 58, 60, 59.

Benz-dimethylamid: M.-G. = 149. Gef. 86.0, 89.9, 88.6.

Proz. d. ber. M.-G. Gef. 58, 60, 59.

Benzoyl-piperidid: M.-G. = 189. Gef. 110, 115, 113.

Proz. d. ber. M.-G. Gef. 58, 61, 60.

Dasselbe gilt auch für den von der tautomeren Form $C_6H_5.C(OH):NH$ abgeleiteten Benzimidäther: M.-G. = 149. Gef. 83.2, 86.1, 82.2. Proz. d. ber. M.-G. Gef. 56, 58, 55.

Die Molekulargewichte der Säureamide bleiben konstant; dagegen sinken die Gefrierpunkte der Lösungen des Benzimidäthers innerhalb der Versuchsdauer allmählich, um erst nach etwa 12 Stdn. wieder konstant zu werden. Da aus den frisch bereiteten Lösungen beim Alkalisieren der ölige Imidoäther, aber nach konstant gewordenem Gefrierpunkt reines Benzamid ausfällt, wird der Imidoäther langsam zum Amid, wohl unter gleichzeitiger Bildung von Äthylschwefelsäure, verseift.

Daß die Molekulargewichte der Imidohydriniumsulfate (d. i. der Lösungen der Säureamide in Schwefelsäure) etwas niedriger liegen, als die der Nitriliumsulfate (s. oben), wird davon herrühren, daß die Kationen der ersteren $R.C(OH):NH_2^+$ Hydroxylgruppen enthalten, die nicht völlig indifferent gegen Schwefelsäure sein werden.

⁶⁾ Merkwürdig war nur, daß Benzamid und p-Toluylamid, obgleich sie den richtigen Schmelzpunkt besaßen, sich anfangs stets in Schwefelsäure mit deutlich gelber Farbe und erst nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblos lösten, also von Spuren farbloser Fremdkörper (vielleicht von Amidn der Thiophen-carbonsäuren) begleitet waren, die durch Schwefelsäure in gelbe Derivate oder Zersetzungsprodukte übergingen.

Dadurch, daß sowohl die Nitrile als auch die Säure-amide in Schwefelsäure als echte Salze gelöst sind, wird bestätigt, daß die Additionsprodukte der Halogenwasserstoffe an Nitrile Nitriliumhaloide und nicht Derivate der Säure-amide sind. Denn wenn z. B. die Verbindung $\text{CH}_3\text{.CN}$, HCl das Imidchlorid $\text{CH}_3\text{.C(Cl):NH}$ wäre, müßte sie durch Schwefelsäure in ClH und das Sulfat des Imido-hydrins $[\text{CH}_3\text{.C(OH):NH}_2]^+\text{SO}_4\text{H}$ und durch Wasser in Acetamid übergehen, wogegen sie Acetonitril liefert.

Hinzuzufügen ist jedoch noch, daß sich Triphenyl-acetonitril und Triphenyl-acetamid, sowie dessen Substitutionsprodukte kryoskopisch ähnlich anomal verhalten, wie Triphenyl-carboniumsulfat $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{SO}_4\text{H}$, indem sie in schwefelsaurer Lösung abnorm starke Depressionen, also abnorm niedrige Werte der Molekulargewichte, ergeben. Dieselben betragen nach meinen früheren Bestimmungen beim Triphenyl-carboniumsulfat rund 50%, sinken aber bei den stickstoff-haltigen Derivaten bis auf rund 25% d. Th.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.CN}$: M.-G. = 269. Gef. 86.5, 80.0. Proz. d. ber. M.-G. Gef. 32, 30.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.CONH}_2$: M.-G. = 287. Gef. 69.8, 67.6, 66.1.

Proz. d. ber. M.-G. Gef. 24.3, 23.5, 23.0.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.CO.NC}_2\text{H}_5$: M.-G. = 355. Gef. 105, 92.4, 85.6.

Proz. d. ber. M.-G. Gef. 29.7, 26.0, 24.0.

Diese Anomalien können nicht bestimmt erklärt werden, stehen jedoch wohl in Zusammenhang damit, daß diese Verbindungen schon im festen Zustand 2 Mol. Säuren addieren⁷⁾.

Optische Untersuchung von Nitrilen und Säure-amiden in indifferenten Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure.

Die Nitrile absorbieren im Ultraviolett an sich und auch in Schwefelsäure schwächer als die zugehörigen Säure-amide. Durch die Salzbildung wird die Absorption in der aliphatischen Reihe geschwächt. Dies wurde wegen der sehr schwachen Absorption von Aceto- und Propionitril am Trichlor-acetonitril nachgewiesen (s. Fig. II) und ist erklärlich, weil die Nitrile ungesättigter sind, als ihre Salze, und letztere deshalb schwächer absorbieren. Aber auffallend ist die Verstärkung der Absorption von Toluütril und Benzonnitril bei der Salzbildung nach Fig. III, die bei den Säure-amiden noch stärker und sogar selektiv wird; was nur davon herrühren kann, daß der anscheinend von der Bildung der Salze $[\text{Ar.CNH}]^+\text{SO}_4\text{H}$ und $[\text{Ar.CO.NH}_2]^+\text{SO}_4\text{H}$ nicht berührte Benzolring doch hierdurch in seinen Bindungsverhältnissen verändert und ungesättigter wird.

⁷⁾ Auch die Triphenyl-essigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.COOH}$, scheint sich kryoskopisch anomal zu verhalten, da ihre Lösung in Schwefelsäure abnorm kleine Werte des Mol.-Gewichts zeigt; aber nur deshalb, weil sie nicht, wie die Essigsäure, als Acidiumsalz $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C(OH)}_2]^+\text{SO}_4\text{H}$ unzersetzt gelöst wird, sondern weil ihre bereits bekannte Zersetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.COOH} + \text{HSO}_4\text{H} \rightarrow [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+\text{SO}_4\text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ so rasch verläuft, daß das nach Abzug des Wasser-Wertes gefundene Mol.-Gewicht von 50% als das des Triphenyl-carboniumsulfates anzusehen ist — was auch durch die optische Identität beider Lösungen nachgewiesen wurde.

Das wichtigste Ergebnis ist aber: Die Lösung des Benzamids in Schwefelsäure ist, wie auch Fig. III zeigt, optisch fast identisch mit der des Benzimidoothers in Schwefelsäure; und da letztere das konstitutiv eindeutige

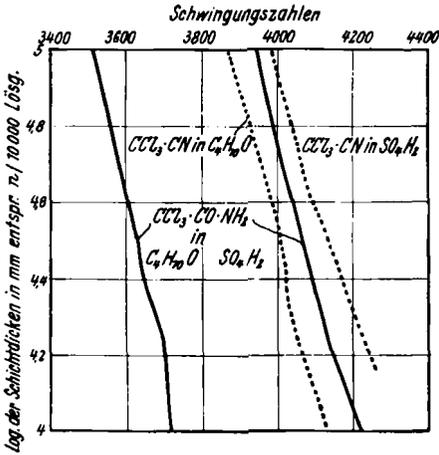


Fig. 2.

$\text{CCl}_3.\text{CN}$ und $\text{CCl}_3.\text{CONH}_2$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und SO_4H_2 .

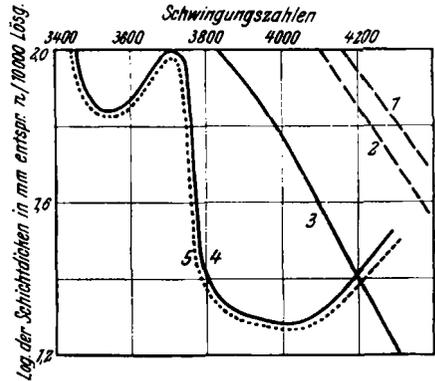


Fig. 3.

1. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$ in Äther, 2. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CONH}_2$ in Äther,
3. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$ in $\text{SO}_4\text{H}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5.\text{CNH}]\text{SO}_4\text{H}$,
4. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CONH}_2$ in $\text{SO}_4\text{H}_2 =$
 $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{OH}):\text{NH}_2]\text{SO}_4\text{H}$,
5. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NH}$ in $\text{SO}_4\text{H}_2 =$
 $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NH}_2]\text{SO}_4\text{H}$.

Salz $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{NH}_2]^+\text{SO}_4\text{H}^-$ enthält, ist auch Benzamid als Benzimidohydriniumsalz $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{OH}):\text{NH}_2)^+\text{SO}_4\text{H}^-$ gelöst. Oder verallgemeinert: die Säure-salze aller Säure-amide sind nicht Acyl-ammoniumsalze $[\text{R}.\text{CO}.\text{NH}_2\text{H}]\text{X}$, sondern Imido-hydriniumsalze $[\text{R}.\text{C}(\text{OH}):\text{NH}_2]\text{X}$.

Da Nitrile und Säure-amide als Basen-anhydride ebenso wie Ammoniak und Wasser von Schwefelsäure zu echten Salzen gelöst werden, sind deren Lösungswärmen bestimmt worden, weil sie chemisch im wesentlichen die Bildungswärmen der Nitrilium- und Imido-hydrinium-Sulfate sind, also über die Affinität dieser schwachen Kationen-Bildner Aufschluß geben. Da diese Bestimmungen nur annähernd genau zu sein brauchten, genügte für diese Messungen das von Dr. D. Karvé und mir konstruierte, schon beschriebene Mikro-calorimeter⁸⁾. Aus den Werten der Temperatur-Steigerung Δ wurden die molekularen Lösungswärmen Q wie üblich berechnet.

Lösungswärmen von Nitrilen in Schwefelsäure.

Je $1/100$ Mol. der Nitrile wurde in dünnwandigen Glasküglein abgewogen, die nach Einwerfen in das Calorimeter zertrümmert wurden, das stets 10 ccm rund 99.8-proz. Schwefelsäure enthielt:

	Δ°	Q
$\text{CH}_3.\text{CN}$	5.22 ⁰	52.37
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CN}$	5.30 ⁰	53.17
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$	5.10 ⁰	51.17
$\text{CCl}_3.\text{CN}$	2.35 ⁰	23.24

⁸⁾ B. 58, 956 [1925].

Lösungswärmen von Säure-amiden in Schwefelsäure.

Da die Lösungswärmen der Säure-amide viel größer sind, als die der zugehörigen Nitrile, wurde, um zu starke Erwärmung zu vermeiden, nur je $\frac{1}{250}$ Mol. der Säure-amide in 10 ccm Schwefelsäure gelöst.

	Δ°	Q
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH} \dots$	5.35 ⁰	13.418
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH} \dots$	5.20 ⁰	13.042
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_3\text{H}_9 \dots$	5.90 ⁰	14.200
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH} \dots$	1.80 ⁰	4.500

Säure-amide sind hiernach 2- bis fast 3-mal stärkere Basen-anhydride als die zugehörigen Nitrile; jedenfalls deshalb, weil ihre Imido-hydriniumsalze $[\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NR}_2]^+ \text{SO}_4\text{H}^-$ zwei positive Wasserstoffatome oder Alkyle in der Außensphäre ihrer Kationen enthalten, während in den Nitriliumsalzen $[\text{R} \cdot \text{C} : \text{NH}]^+ \text{SO}_4\text{H}^-$ nur ein solches Wasserstoffatom vorhanden ist. Hieraus folgt zunächst, daß die physikalischen Lösungswärmen gegenüber den chemischen „Salzbildungswärmen“ sehr zurücktreten. Untergeordnet machen sich erstere jedoch auch bemerklich, da die Q-Werte des Benzamids etwa 150 cal. geringer sind, als die seines Piperidin-Derivates. Denn dies wird davon herrühren, daß nur letzteres ein echtes Säure-amid ist, das Benzamid dagegen nach der vorangehenden Arbeit (wie auch Acetamid) als Imido-hydrin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH}$ vermittels seiner Hydroxylgruppe im festen Zustand stark assoziiert ist und daher beim Übergang in das monomolare Sulfat $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH}_2]^+ \text{SO}_4\text{H}^-$ durch Lösung der Assoziation Wärme verbraucht.

Im übrigen ist die Basizität beider Körperklassen in den aromatischen Reihen nur wenig schwächer, als in der aliphatischen, wird aber erwartungsgemäß durch Eintritt von Chlor sehr stark geschwächt.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den schwefelsauren Lösungen der Säure-amide und der Nitrile besteht aber darin, daß nur die ersteren unveränderlich sind, die der Nitrile aber langsam in die der Säure-amide übergehen, was auch deshalb zu erwarten war, weil dieser Vorgang nach den obigen Messungen exotherm ist.

Am einfachsten läßt er sich an der Lösung des *p*-Tolunitrils nachweisen, da dieses bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Aus der frisch bereiteten Lösung wird durch Eingießen einer Probe in Eiswasser das unveränderte Nitril vom Schmp. 38⁰, aber nach reichlich 12 Stdn. nur *p*-Toluylsäure-amid vom Schmp. 158⁰ ausgefällt.

Aus der genaueren optischen Verfolgung dieses Vorganges ergeben sich aber auch neue Einblicke in den

Chemismus⁹⁾ der Umwandlung von Nitrilen in Säure-amide.

Wie Fig. IV zeigt, nähert sich die Kurve des schwach absorbierenden *p*-Tolunitriliumsulfats mit der Zeit immer mehr der des viel stärker absorbierenden

⁹⁾ Daß der Verlauf chemischer Vorgänge von Chemikern vielfach „Mechanismus“ genannt wird, ist ebenso bedauerlich wie unrichtig, da es mit Recht beanstandet werden würde, wenn, was niemals geschieht, umgekehrt ein mechanischer Vorgang als ein Chemismus bezeichnet werden würde.

Imino-hydriniumsulfats und ist mit dieser — ebenfalls nach etwa 12 Std. — identisch geworden. Auf die Berechnung der Umwandlungs-Geschwindigkeit konnte verzichtet werden, da diese weniger wichtig für das Verständnis dieses Vorganges ist, als der Einfluß des Wasser-Gehaltes dieser Lösungen auf die Geschwindigkeit, der für die Lösungen $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ optisch verfolgt wurde. Wie die Figg. V und VI veranschaulichen, wird die Aktivität der Schwefelsäure schon durch 1 Mol. Wasser merklich, durch 2 Mol. Wasser viel schwächer und ist durch 4 Mol. H_2O praktisch gleich Null geworden. Hierdurch zeigt sich besonders deutlich, daß die starken Säuren in undissoziiertem Zustande am stärksten und in dissoziiertem Zustande am schwächsten wirken. Die enorme Schwächung ihrer katalytischen Wirkung durch das Wasser ist natürlich chemisch dadurch zu erklären, daß das letztere primär Hydroxoniumsulfat bildet, daß also das Monohydrat das Salz $\text{HSO}_4(\text{H}_3\text{O})$, das Dihydrat das Salz $\text{SO}_4(\text{H}_3\text{O})_2$ ist und durch noch mehr Wasser „Polyhydroxoniumsalze“ entstehen.

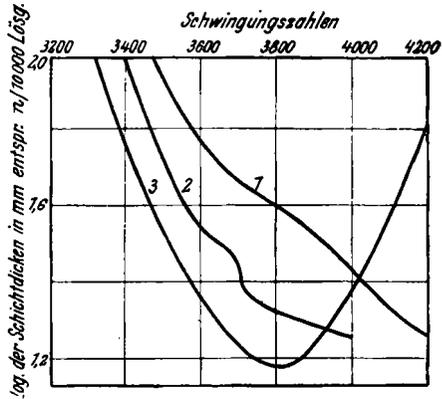


Fig. 4.
 $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN} \xrightarrow{n\text{SO}_4\text{H}_2} p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CONH}_2$
 1. Sofort; 2. nach 4h; 3. nach 24h.

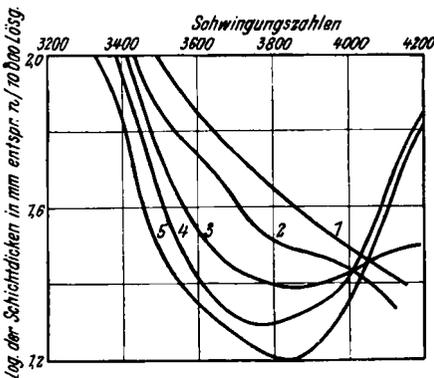


Fig. 5.
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN} \xrightarrow{n(\text{SO}_4\text{H}_2, 1\text{H}_2\text{O})} \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CONH}_2$
 1. Sofort; 2. nach 6h; 3. nach 28h; 4. nach 48h; 5. nach 70h.

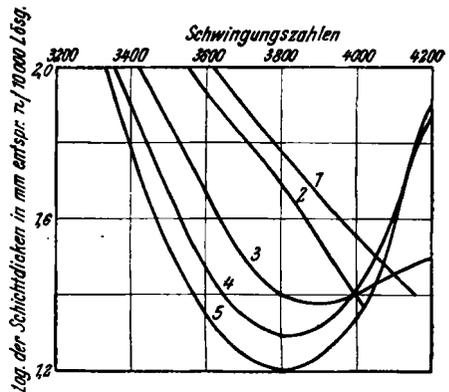
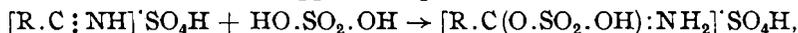


Fig. 6.
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN} \xrightarrow{n(\text{SO}_4\text{H}_2, 2\text{H}_2\text{O})} \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CONH}_2$
 1. Sofort; 2. nach 6h; 3. nach 48h; 4. nach 70h; 5. nach 120h.

Da nun die Hydratisierungswärmen der Säuren, als Bildungswärmen ihrer Hydroxoniumsalze, viel größer sind als die der Nitriliumsulfate, also die Kationen H_3O^+ bzw. $[\text{H}(\text{OH}_2)_n]^+$ viel positiver sind, als die Nitrilium-Kationen $[\text{R}\cdot\text{C}:\text{NH}]^+$, so nimmt die Fähigkeit der Schwefelsäure zur Bildung von

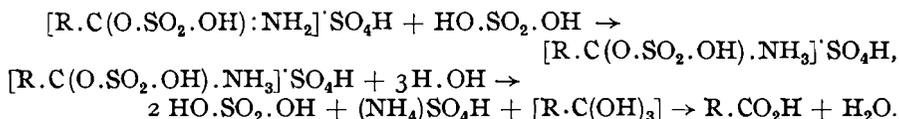
Nitriliumsalze mit Zunahme ihres Wasser-Gehaltes ab, und damit auch ihre chemische Aktivität, d. i. ihre anscheinend katalytische Fähigkeit, die Nitrile vermittels ihrer Salze in Säure-amide zu verwandeln.

Umgekehrt nimmt mit Zunahme der Acidität, also in völlig wasser-freien, bzw. Pyro-schwefelsäure enthaltenden Lösungen, die Umlagerungs-Geschwindigkeit zu. In diesen Lösungen kann auch der Übergang der Nitriliumsalze in Säure-amidsalze nicht durch Aufnahme von Wasser, sondern nur von Schwefelsäure erfolgen, und muß Imido-hydriniumsalze erzeugen, die an Stelle des Hydroxyls die Gruppe $O.SO_2.OH$ enthalten:



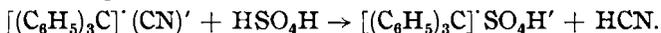
die aber als ester-artige Derivate der Schwefelsäure durch Wasser ebenfalls zu Säure-amiden hydrolysiert werden.

Während aber die Nitriliumsulfate in schwefelsaurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch in Imido-hydriniumsalze übergehen, werden letztere erst von etwa 80° an in Ammoniumsulfat und die zugehörigen Carbonsäuren gespalten. Aber auch dieser Spaltung wird in wasser-freier Schwefelsäure zunächst eine Anlagerung von Säure vorangehen: die primär gebildeten Additionsprodukte werden erst sekundär durch Wasser (ähnlich den Aldehyd-ammoniak-salzen) zerfallen:



Schließlich ist in Zusammenhang mit den oben festgestellten Tatsachen noch zu behandeln die sogen. „Polaritäts-Isomerie des Triphenyl-acetonitrils“, die sich nach I. Lifschitz¹⁰⁾ dadurch zeigen soll, daß dessen anfangs farblose Lösung in konz. Schwefelsäure durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht — und nach seiner Angabe nur durch dieses Agens — gelb wird; was von ihm dadurch erklärt wird, daß das an sich homöopolare farblose Triphenyl-acetonitril, $(C_6H_5)_3C.CN$, in das heteropolare Isomere $[(C_6H_5)_3C]^+CN^-$ übergehen soll, das man Triphenyl-carboniumcyanid nennen könnte.

Diese Erklärung kann schon deshalb nicht richtig sein, weil, wie oben nachgewiesen, dieses Nitril, ebenso wie alle übrigen, durch Schwefelsäure sofort als Sulfat gelöst wird. Auch würde ein solches dissoziiertes Cyanid als echtes Salz, ebenso wie KCN, durch Schwefelsäure sofort unter Bildung freier Blausäure bzw. deren Zersetzungsprodukte in Triphenyl-carboniumsulfat übergehen:



Allein in diesen gelb gewordenen Lösungen konnte nach Verdünnen mit Wasser weder das aus dem Carboniumsulfat durch Hydrolyse entstehende Triphenyl-carbinol, noch Blausäure oder Formamid, noch als dessen letztes einfachstes Zersetzungsprodukt Ammoniak in der erhitzten und dann alkalisierten Lösung nachgewiesen werden. Außerdem wird aber, im Unterschied zu den Angaben von I. Lifschitz (l. c.), die Lösung des reinen Nitrils in reiner absoluter Schwefelsäure schon im Tageslicht und sogar im Dunkeln

¹⁰⁾ B. 58, 2434 [1925].

allmählich, und bei etwa 70° sofort, deutlich gelb. Diese Gelbfärbung kann danach nur von sehr geringen Mengen Carboniumsulfat oder aber davon herrühren, daß auch dieses Nitril als Sulfat, wie alle anderen Nitrile in schwefelsaurer Lösung, mehr oder minder rasch in das Sulfat des Triphenylacetamids $[(C_6H_5)_3C(OH):NH_2]SO_4H$ übergeht; denn dieses farblose Amid löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Dementsprechend wird durch Ausfällen mit Wasser nur aus der noch farblosen Lösung reines Nitril vom Schmp. 127° zurückgewonnen, während aus länger gestandenen und gelb gewordenen Lösungen tiefer schmelzende Fällungen erhalten wurden, deren Schmelzpunkte um so mehr sanken, je länger diese Lösungen gestanden hatten. Gleichzeitig werden aber auch aus dem Nitril und dem Amid die beiden Monosulfonsäuren $HO.SO_2.C_6H_4.C(C_6H_5)_2.CN$ und $HO.SO_2.C_6H_4.C(C_6H_5)_2.CONH_2$ gebildet. Dieser Vorgang vollzieht sich rascher als die Umwandlung des Nitrils in das Amid; denn aus dieser Lösung wird nach einiger Zeit durch Wasser nichts mehr ausgefällt; und das aus ihr auf die übliche Weise gewonnene und entwässerte Baryumsalz bestand zufolge der Analyse fast nur aus dem der Sulfonsäure des Nitrils, welches 16.42% Ba enthält, während 16.51 und 16.48% Ba gefunden wurden.

Die Absorption dieser Triphenyl-methan-Derivate und ihre Veränderungen in schwefelsauren Lösungen werden in Fig. VII veranschaulicht. Wie man sieht, absorbieren Triphenyl-acetonitril, Acetamid und Triphenyl-essigsäure in ätherischen Lösungen sehr schwach, dagegen in Schwefelsäure sehr stark, und die des Nitrils auch hier schwächer als die des Amids. Daß die Lösung der Säure wesentlich anders und viel stärker absorbiert, rührt von ihrem oben auch kryoskopisch nachgewiesenen Zerfall in Ameisensäure und Triphenylcarbinol her; und da letzteres als Triphenyl-carboniumsulfat gelöst wird, zeigt die gelbe Lösung auch dessen Spektrum.

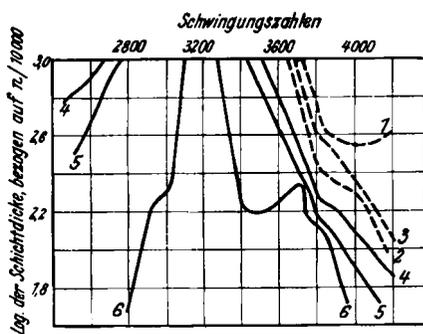


Fig. 7.

1. $(C_6H_5)_3C.CN$
2. $(C_6H_5)_3C.CONH_2$
3. $(C_6H_5)_3C.CO_2H$ sämtlich in $C_4H_{10}O$
4. $(C_6H_5)_3C.CN$
5. $(C_6H_5)_3C.CONH_2$
6. $(C_6H_5)_3C.CO_2H$ sämtlich in SO_4H_2

Zusammenfassung.

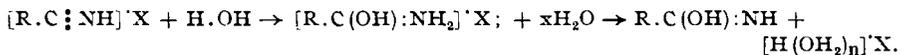
Die Additionsprodukte von Halogenwasserstoffen an Nitrile sind mit den aus Säureamiden durch Phosphorpentachlorid entstehenden, bisher für Imidchloride $R.C(Cl):NH$ und Amidchloride $R.CCl_2.NH_2$ gehaltenen Stoffen identisch. Beide sind Nitriliumhaloide; erstere Monohaloide $[R.C\equiv NH]Cl$ und letztere Dihaloide $[R.C\equiv NH]Cl, HCl$, deren zweites Säure-Molekül nicht strukturell gebunden ist. Denn alle diese Verbindungen zerfallen schon spontan und auch durch Wasser stets glatt in Halogenwasserstoffe und Nitrile, welche letztere höchstens sekundär in Säureamide übergehen. Die Natur dieser Additionsprodukte als „Nitriliumsalze“ wird dadurch bewiesen, daß die Lösungen aller Nitrile in absoluter Schwefelsäure zufolge von Molekulargewichts-Bestimmungen echte, völlig dissoziierte Sulfate $[R.C\equiv NH]SO_4H$ enthalten. Auch ist vom Triphenylacetanitril ein festes Sulfat isoliert worden. Die Angabe von I. Lifschitz, daß dieses

Nitril durch Schwefelsäure in ein dissoziiertes Cyanid $[C(C_6H_5)_3]CN'$ übergehe und „Polaritäts-Isomerie“ zeige, ist als unrichtig erwiesen worden.

Säure-amide werden von Schwefelsäure zu ebenso weitgehend dissoziierten Sulfaten gelöst, deren Licht-Absorption aber stärker ist als die der zugehörigen Nitrile. Durch diese Salzbildung wird die Absorption der aliphatischen Nitrile und Säure-amide geschwächt, die der aromatischen Reihe aber durch den als Chromophor wirkenden Benzolrest verstärkt. Letztere sind mit denen der Benzimidoäther $[Ar.C(OC_2H_5):NH_2]SO_4H$ optisch fast identisch und enthalten danach Imido-hydriniumsalze $[Ar.C(OH):NH_2]SO_4H$ in Übereinstimmung damit, daß schon die freien primären „Säure-amide“ überwiegend Imido-hydrine $R.C(OH):NH$ sind. Und da auch die echten tertiären Säure-amide $Ar.CO.NR_2$ die analog konstituierten Dialkyl-imido-hydriniumsalze $[Ar.C(OH):NR_2]SO_4H$ bilden, so existieren die isomeren Acylammoniumsalze $[Ar.CO.NH_3]SO_4H$ und $[Ar.CO.N(CH_3)_2H]SO_4H$ überhaupt nicht. Die Lösungswärmen der Nitrile und Säure-amide in Schwefelsäure sind danach im wesentlichen die Bildungswärmen ihrer Salze. Und da die der Säure-amide viel größer sind als die der zugehörigen Nitrile, sind letztere viel schwächere Basen-anhydride als erstere. So vollzieht sich auch der exotherme Prozeß der Umwandlung der Nitriliumsulfate in Imido-hydriniumsulfate in schwefelsaurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur laagsam, aber vollständig. In wäßrigen Säuren bilden sich die Säure-amide also nicht nach der bisherigen Annahme dadurch, daß durch die Wirkung der Säuren als Katalysatoren die Addition von Wasser an die Nitrile beschleunigt wird:



denn gerade umgekehrt addieren sich zuerst die Säuren an die Nitrile; die so gebildeten Nitriliumsalze gehen durch Addition von Wasser in Säure-amid- oder richtiger in Imido-hydrinium-Salze über, die durch Hydrolyse in „Säure-amide“ und Säuren, eigentlich aber in deren Hydroxoniumsalze gespalten werden:



Auch diese Vorgänge verlaufen also gemäß meiner chemischen Theorie der Säuren, wonach deren Stärke durch ihre verschiedene Tendenz zur Salzbildung bestimmt wird. Die starken Säuren wirken als solche am stärksten, und in Form ihrer Ionen in wäßrigen Lösungen am schwächsten. Auch ihre sogen. katalytischen Wirkungen beruhen auf ihrer Salzbildung. Sie sind in verdünnten wäßrigen Lösungen deshalb am schwächsten, weil sie in diesen vollständig als Hydroxoniumsalze gelöst sind. Daß mit steigender Temperatur ihre Aktivität auch in wäßrigen Lösungen steigt, rührt z. T. davon her, daß der Zerfall der Hydroxoniumsalze in Wasser und Säuren mit der Temperatur zunimmt.

Die obigen Versuche sind von Hrn. Dr. W. Geidel ausgeführt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.