

173. K. v. Auwers: Zur Konstitution der Säureamide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 9. April 1937.)

Nachdem lange Jahre hindurch die Säureamide und ihre *N*-Alkyl-Derivate ihrer Bezeichnung entsprechend als Verbindungen von den Typen $R.CO.NH_2$, $R.CO.NHR'$ und $R.CO.NR'R''$ aufgefaßt worden sind, gewinnt in neuerer Zeit die Ansicht Raum, daß nur die konstitutiv unveränderlichen Dialkylamide reine Säureamide seien, die Stammamide und ihre Monoalkyl-Derivate dagegen in homogenem, flüssigem oder gelöstem Zustand, Gemische von echten Säureamiden und Imidohydrinen $R.C(OH):NH$ bzw. $R.C(OH):NR'$ darstellen.

Wie bei allen der Tautomerie fähigen Substanzen läßt sich die Berechtigung der einen oder der anderen Anschauung auf rein chemischem Wege nicht mit Sicherheit feststellen; es braucht daher auf alle Versuche dieser Art nicht eingegangen zu werden.

Auch das Studium der physikalischen Eigenschaften dieser Körper führt nicht immer zu einer Entscheidung.

Dies gilt z. B. für den Siedepunkt. O. Schmidt¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß schrittweiser Ersatz von Wasserstoff durch Methyl bei den Aminen den Siedepunkt zuerst erhöht, dann aber wesentlich unverändert läßt, dieselbe Substitution dagegen bei den Säureamiden zuerst ein mäßiges, dann aber ein starkes Fallen des Siedepunktes bewirkt. Schmidt schließt hieraus, daß der an Stickstoff gebundene Wasserstoff der Amide einen ähnlichen Charakter wie der Hydroxyl-Wasserstoff besitzt. Hantzsch²⁾ dagegen geht einen Schritt weiter und erklärt diese Siedepunktverhältnisse durch den von ihm auf optischem Wege (s. unten) erschlossenen Befund, nach dem die primären und sekundären Säureamide in ihren Molekülen tatsächlich ein Hydroxyl enthalten. Dem steht jedoch die von Claisen³⁾ hervorgehobene Tatsache entgegen, daß die *O*-Äther von Oxymethylen-Verbindungen regelmäßig erheblich höher sieden als die Stammverbindungen, demnach z. B. ein Formanilid von der Formel $CH(OH):N.C_6H_5$ tiefer sieden sollte als der sich von dieser Iso-Form ableitende *O*-Äthyläther, während in Wirklichkeit das Umgekehrte der Fall ist. Will man überhaupt aus den Siedepunktverhältnissen der verschiedenen Arten von Säureamiden Schlüsse ziehen, so führen sie eher zur alten Amid-Formel.

Daß auch die Schmelzpunkte der Amide keine sichere Konstitutionsbestimmung ermöglichen, sei nur beiläufig bemerkt.

Mit der Refraktometrie der Säureamide hat sich O. Schmidt⁴⁾ gleichfalls beschäftigt und glaubt, aus dem von ihm gesammelten Material den Schluß ziehen zu dürfen, daß alle Arten dieser Verbindungen echte Amide seien. Nach dem damaligen Stande der Spektrochemie war dies nicht unberechtigt, heute jedoch läßt sich nicht verkennen, daß sie in diesem Falle keine zuverlässige Entscheidung zu bringen vermag. An anderem Ort soll dies näher dargelegt werden.

Ob sich aus den Dipol-Momenten von Amidien etwas Sicheres über ihre Struktur entnehmen läßt, erscheint vorläufig zweifelhaft. Zahn⁵⁾ folgert

¹⁾ B. **36**, 2467 [1903].

²⁾ B. **64**, 661 [1931].

³⁾ A. **287**, 362 [1895].

⁴⁾ a. a. O., S. 2462ff.

⁵⁾ C. **1932** II, 2153.

aus seinen Bestimmungen am Formamid, daß im Molekül dieser Substanz eine frei drehbare CO-Gruppe vorhanden ist. Devoto⁶⁾ ist der Ansicht, daß die Amide in Mitteln von niedriger Dielektrizitäts-Konstante in der Iso-Form, in solchen mit hoher dagegen als wahre Amide bestehen. Kumler und Porter⁷⁾ endlich schließen aus ihren Beobachtungen an Lösungen von Acetamid und N-Alkyl-Derivaten dieser Substanz sowie Acetiminohäthyläther, daß nur ein geringer Bruchteil des Acetamids als Iminohydrin vorliege, aber neben der normalen Amid-Form eine angeregte Form $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{=} \\ \text{NH}^+ \end{array}$ bestehe, die ein hohes Moment besitze.

Das neueste Mittel zur Konstitutionserforschung, der Raman-Effekt, ist allem Anschein nach auf das Problem der Säureamide noch nicht angewandt worden. Dadier und Kohlrausch⁸⁾ reihen in ihrer Übersicht über die Raman-Spektren organischer Verbindungen das Formamid und Acetamid stillschweigend in die Gruppe der Körper mit einer C:O-Bindung ein, und Thatte und Joglekar⁹⁾ geben lediglich an, daß ihre Ergebnisse bei diesen beiden Substanzen mit denen der ersten Autoren übereinstimmen.

Den Hauptanstoß zu der neuen Auffassung von der Natur der Säureamide haben Studien über ihre Absorptions-Spektren gegeben. Hantzsch¹⁰⁾, der ursprünglich ein Verfechter der alten Formulierung war, fand, daß das Trichlor-acetamid in Chloroform und mehr noch in wäßrigem Methylalkohol ähnlich wie der Trichlor-acet-imido-äther absorbiert, das Piperidid der Trichloressigsäure dagegen wesentlich abweichend. Im Einklang damit erwiesen sich in alkoholischer Lösung die Spektren des Benzamids und des entsprechenden Imidoäthers in ihrem charakteristischsten Teil als nahezu identisch, während das des Dimethyl-benzamids ganz anders ist. Aus diesem Befund zog Hantzsch den Schluß, daß das Trichlor-acetamid in seinen Lösungen ganz überwiegend, und das Benzamid fast vollständig in der Iso-Form vorliege.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Frau Ramart-Lucas¹¹⁾ mit ihren Mitarbeitern bei substituierten Aniliden der Essig-, Malon- und Acetessigsäure, doch glaubte sie zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen noch eine dritte Form der Amide vom Schema $\text{R}' \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{NHR}$ annehmen zu müssen. Dagegen erklärte Amagat¹²⁾, der die Spektren von Amidn substituiertes Essigsäuren untersuchte, bei diesen Substanzen das Vorkommen jener dritten Form, die auch vom chemischen Standpunkt aus abzulehnen ist, für ausgeschlossen und nahm, wie Hantzsch, nur ein Gleichgewicht zwischen der Amid- und der Iso-Form an.

Daß diese Anschauung bei den erwähnten Verbindungen zu Recht besteht, ist nach den Kurvenbildern der Absorptions-Spektren nicht zu bezweifeln, aber der Satz von Hantzsch: „Die primären und sekundären „Säureamide“ wären darnach eigentlich als Imino-hydrine oder auch als „Isoamide“ zu bezeichnen“, geht in dieser Verallgemeinerung zu weit. Ihm stehen nämlich die Ergebnisse der Kryoskopie bei gewissen Säureamiden entgegen.

⁶⁾ Gazz. chim. Ital. **63**, 495 [1933] (C. **1933** II, 3394).

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2549 [1934].

⁸⁾ B. **63**, 257, 263ff. [1930].

⁹⁾ C. **1935** II, 2799.

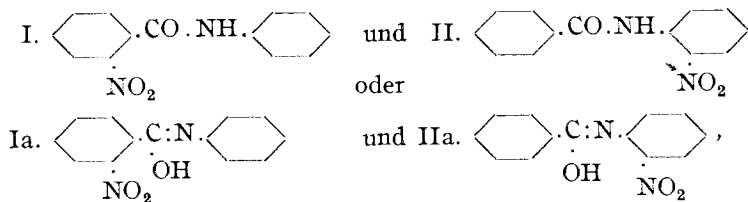
¹⁰⁾ B. **64**, 661 [1931].

¹¹⁾ C. **1933** I, 2089; Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 158, 525 [1934]; **3**, 723 [1936].

¹²⁾ C. **1934** II, 3379.

Mit einer Reihe von Mitarbeitern habe ich vor Jahren¹³⁾ das kryoskopische Verhalten einer größeren Anzahl von Säureamiden in Benzol und Naphthalin untersucht. Es ergaben sich dabei für diese Verbindungen ganz ähnliche Verhältnisse wie für Alkohole, Phenole und andere hydroxylhaltige Substanzen, d. h. das „kryoskopische“ Molekulargewicht stieg mit zunehmender Konzentration der Lösungen mehr oder weniger stark an. Ich war anfangs geneigt, hierin einen Hinweis auf die Iso-Form erblicken zu dürfen, doch stellte sich im Laufe der Untersuchung heraus, daß auch eine Amid- oder Imid-Gruppe, wenn sie an CO gebunden ist, diese Anomalie hervorrufen kann.

Es genügt hier, dies am Beispiel des *o*-Nitrobenz-anilids und des Benz-*o*-nitroanilids zu erläutern. Wie negative Substituenten, z. B. eine Nitrogruppe, in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl die kryoskopische Anomalie eines Phenols in Benzol oder Naphthalin aufheben, wird ein Säureamid kryoskopisch normal, wenn an dem der Amid- oder Imid-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom die gleiche Substitution erfolgt. Auf weitere Entfernungen, etwa bis zum zweiten Kohlenstoffatom, erstreckt sich jedoch diese Wirkung nicht. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die für jene beiden Isomeren möglichen Formeln:



so erkennt man, daß nach der ersten Formulierung Verbindung I, wie das Benzamid selbst, in den genannten Mitteln wachsende Molekulargewichte aufweisen, Körper II aber normal sein wird. Nach der zweiten Formulierung sollten sich dagegen beide Isomere abnorm verhalten, da die Nitrogruppe vom Hydroxyl zu weit entfernt ist. Der Versuch hat nun ergeben, daß das erstere der Fall ist, und daraus folgt, daß zum mindesten Körper II ein echtes Amid ist. Für das Isomere I bleibt dagegen die Frage nach seiner Struktur offen.

Ähnliches wurde in einer Reihe anderer Fälle festgestellt. Wenn damit auch erwiesen war, daß unter Umständen das am Stickstoff haftende Wasserstoffatom einer Amido- oder Imido-Gruppe einen ähnlichen Charakter wie der Hydroxyl-Wasserstoff besitzt, so wäre es doch erwünscht gewesen, einen völlig eindeutigen, unmittelbaren Beweis hierfür an einer Verbindung, bei der Tautomerie ausgeschlossen ist, zu erbringen. Diese Lücke ist jetzt ausgefüllt worden, denn soeben hat Hunter¹⁴⁾ gezeigt, daß in Benzol die „kryoskopischen“ Molekulargewichte der Diazo-amino-Körper vom Typus $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}'$, ähnlich wie die der Phenole, mit der Konzentration ansteigen, während die der Verbindungen $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NR}'\text{R}''$ normal bleiben.

¹³⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **12**, 689 [1893]; **15**, 33 [1894]; **23**, 449 [1897]; **30**, 529 [1899]; B. **34**, 3558 [1901]; Ztschr. physik. Chem. [A] **42**, 513 [1903]; vergl. auch Beckmann, Ztschr. physik. Chem. [A] **6**, 441, 444 [1890] u. Lachmann, Ztschr. physik. Chem. [A] **22**, 170 [1897].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1937**, 320.

Hantzsch hatte die Absicht, die Absorptions-Spektren solcher, nach ihrem kryoskopischen Verhalten als echte Amide zu betrachtender Körper zu untersuchen, ist jedoch leider nicht mehr dazu gekommen. Es wäre zu wünschen, daß dies von anderer Seite geschähe, um festzustellen, ob beide physikalische Methoden zum gleichen Ergebnis führen. Für die Thio-amide ist dies bereits erwiesen, denn der aus kryoskopischen Beobachtungen gezogene Schluß, daß diese Substanzen echte Amide seien¹⁵⁾, ist von Hantzsch¹⁶⁾ durch absorptiometrische Untersuchungen bestätigt worden.

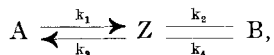
Nach der Gesamtheit des bis jetzt über die Säureamide vorliegenden Beobachtungsmaterials erscheinen sie als typische tautomere Verbindungen, die in flüssigem Zustand Gemische der Amid- und Imidohydrin-Form bilden. Dabei kann, je nach den Besonderheiten ihrer Bestandteile, die Gleichgewichtslage weitgehend, praktisch unter Umständen so gut wie vollständig, nach der einen oder anderen Seite verschoben sein.

174. J. Löbering: Die Kinetik polymerer Aldehyde, IV. Mitteil.: Über den Mechanismus des Lösungsvorganges der Polyoxymethylene.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

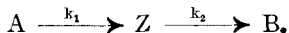
(Eingegangen am 24. März 1937.)

Der Auflösungsmechanismus der Polyoxymethylene ist in der voranstehenden Mitteilung in zwei Vorgänge zerlegt worden: 1) Auflösung der Ketten; 2) Zerfall der gelösten Ketten. Auf Grund dieser Annahme erhält man folgendes Schema:



wobei A die Polyoxymethylen-Aufschlammung, Z die gelösten und B die zerfallenen Ketten bedeuten soll. Für diese Reaktionsfolge sind von A. Skrabal in letzter Zeit neue Rechnungsweisen gezeigt worden¹⁾, in denen die Inkonzanz der Zwischenprodukte gefordert wird. Die folgenden Überlegungen und sich daran anschließenden Versuche sollen nur ganz allgemein einen weiteren Beweis erbringen für die Behauptung, daß hier der für die Auflösung maßgebende Vorgang in der Lösung stattfindet.

Nimmt man in obigem Schema die Aufschlammung genügend klein, so ist der Vorgang irreversibel. Man hat dann nur den Fall:



In den früheren Mitteilungen erfaßte die Konstanten-Errechnung den Gesamtverlauf:



Der Ablauf $Z \xrightarrow{k_2} B$ wird durch die Konstanten der Depolymerisationsreaktion erfaßt. Auf ihn muß sich der Einfluß der H⁻- und OH⁻-Ionen in

¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **30**, 529 [1899].

¹⁶⁾ a. a. O., S. 664.

¹⁾ Monatsh. Chem. **51**, 93 [1929]; **64**, 289 [1934].