

# Beiträge zur Kenntnis der Hydramide

von

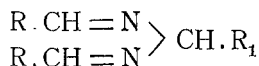
Stud. phil. **Artur Fürth.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

In den letzten Jahren sind am hiesigen Institute mehrfach Versuche angestellt worden, welche die Verdrängung von Atomgruppen zum Gegenstande haben, die ein mit doppelter Bindung am Kohlenstoff hängendes Stickstoffatom enthalten. So hat Fulda<sup>1</sup> die Isonitrosogruppe durch den Phenylhydrazinrest verdrängt und auch die umgekehrte Reaktion ausgeführt. Ferner hat Ofner<sup>2</sup> Benzylidenanilin mit Benzylphenylhydrazin in Benzylidenbenzylphenylhydrazin überführt. Schließlich hat Ott<sup>3</sup> diese letztere Umwandlung bei den Schiff'schen Basen mit Hydrazinen, Semicarbazid und Hydroxylamin in die entsprechenden Hydrazone, Semicarbazone und Oxime beobachtet.

Herr Prof. Goldschmiedt stellte mir nun die Aufgabe, die Verdrängung der mit Doppelbindung am Stickstoff hängenden Aldehydreste in den Hydramiden zu versuchen und so gemischte Hydramide vom Typus



darzustellen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 907 (1902).

<sup>2</sup> Ebenda, 25, 597 (1904).

<sup>3</sup> Ebenda, 26, 335 (1905).

Bei diesen Versuchen ist auch das bisher nicht bekannte Hydrotolylamid dargestellt und benützt worden.

Da Gattermann in seiner, im letzten Hefte von Liebig's Annalen (347, p. 347) erschienenen Abhandlung »Synthesen aromatischer Aldehyde« diese Verbindung und auch das Trimethylamarin und Trimethyllophin beschreibt, so sehe ich mich veranlaßt, meine Beobachtungen, die übrigens in Bezug auf die Verdrängung von Aldehydresten in den Hydramiden fortgesetzt werden sollen, zu veröffentlichen.

Vorgreifend kann ich mitteilen, daß mir die Darstellung gemischter Hydramide nicht gelungen ist, da die Verdrängung der Aldehydreste durch den zweiten Aldehyd stets weiter ging, als erwartet wurde, und alle Aldehydreste durch den verdrängenden Aldehyd ersetzt wurden.

Das für die weiteren Untersuchungen notwendige Hydrobenzamid, welches nach der von Rochleder<sup>1</sup> angegebenen Methode (Stehenlassen des Benzaldehyds mit wässrigem Ammoniak) dargestellt wurde, zeigte trotz mehrmaligen Umkristallisierens aus Alkohol nicht den von Laurent<sup>2</sup> angegebenen Schmelzpunkt  $110^{\circ}$ <sup>3</sup>; es verflüssigte sich schon bei  $102^{\circ}$ .

Es wurden daher mit dem Hydrobenzamid folgende Reinigungsprozeduren vorgenommen:

1. Mehrmaliges Verreiben mit Äther,
2. Verreiben mit Methylalkohol,
3. Umkristallisieren aus Äther,
4. Lösen in Chloroform in der Kälte und Fällern mit Methylalkohol.

Nach jeder dieser Operationen wurde die Bestimmung des Schmelzpunktes vorgenommen und diese ergab durchwegs übereinstimmend  $102^{\circ}$ .

Ein von der Firma E. Merck bezogenes Hydrobenzamid hatte nach dem Umkristallisieren aus Äther ebenfalls den Schmelzpunkt  $102^{\circ}$ .

---

<sup>1</sup> Annalen 41, 89 (1842).

<sup>2</sup> Annalen 21, 130 (1837).

<sup>3</sup> Die anderen Autoren, die sich mit dem Hydrobenzamid beschäftigten, geben einen Schmelzpunkt überhaupt nicht an.

Für die Reinheit meines Präparates sprechen die Analysen :

- I. 0·3214 g gaben 0·9969 g CO<sub>2</sub> und 0·1777 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2100 g gaben 0·6496 g CO<sub>2</sub> und 0·1127 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>
C . . . . .	84·6	84·4	84·6
H . . . . .	6·1	6·0	6·0

Hydrotolylamid. Während Gattermann dasselbe durch Lösen von *p*-Tolylaldehyd in alkoholischer Ammoniaklösung erhält, stellte ich es durch Schütteln des *p*-Tolylaldehyds mit überschüssigem wässrigen Ammoniak dar. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das erhaltene Produkt ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol und Äther.

Aus Äther und Alkohol umkristallisiert, ergab es den Schmelzpunkt 91° (bei Gattermann 92°). Die Kristalle sind prismatisch.

0·2036 g ergaben 0·6282 g CO<sub>2</sub> und 0·1220 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>
C . . . . .	84·2	84·7
H . . . . .	6·7	7·1

Die dem Amarin homologe Base, das Trimethylamarin, wurde auf dem von Bertagnini<sup>1</sup> angegebenen, von Bahrmann<sup>2</sup> übernommenen Wege dargestellt. Hydrotolylamid wurde im Schwefelsäurebade durch mehrere Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Die erhaltene braungelbe, glasartige Masse wurde in heißem Alkohol gelöst und heiß mit Salzsäure neutralisiert. Nach dem Erkalten schied sich das salzsaure Trimethylamarin in weißen Kristallen aus. Dasselbe wurde ab-

<sup>1</sup> Jahresb. 1853, 471 und Ann. Chem. Pharm. 88, 127 (1853).

<sup>2</sup> Journ. f. prakt. Chem. 27, 296 (1883).

gesaugt, wieder in heißem Alkohol gelöst und die freie Base durch Ammoniak gefällt. Dieses Trimethylamarin wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen, dann in sehr verdünnter Essigsäure gelöst, das Ungelöste abfiltriert und im Filtrate die Base mit Ammoniak gefällt. Wenn nicht stark gekühlt wurde, fiel dieselbe als dickes, gelbliches Öl aus, welches beim Stehen zu Klumpen erstarrte. Diese wurden aus Äther und Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle waren sechsseitige Säulen. Der Schmelzpunkt  $127^\circ$ , den Gattermann angibt, konnte nicht beobachtet werden. Hingegen sinterte das Trimethylamarin, in der Kapillare erhitzt, bei  $119$  bis  $120^\circ$ , zeigte aber, trotzdem sich bei  $126$  bis  $127^\circ$  ein Meniskus bildete, fortgesetzt eine Trübung, die erst bei  $136^\circ$  vollständig verschwand. Bei  $127^\circ$  konnte man aufsteigende Gasbläschen wahrnehmen.

Da sich dieser Vorgang beim Schmelzen stets, auch bei zwei nacheinander aus Alkohol fallenden Fraktionen zeigte, da ferner Gasentwicklung bei einer Temperatur über  $100^\circ$  stattfand, so ließ mich dies vermuten, daß die Substanz ebenso, wie es Délépine<sup>1</sup> beim Amarin nachgewiesen hat, Kristallwasser enthält.

In der Tat stimmen die erhaltenen Analysen auf  $C_{24}H_{24}N_2 + \frac{1}{2} H_2O$ , welcher letzteren Kristallwassergehalt auch Délépine beobachtet hatte.

- I.  $0.2176$  g gaben  $0.6560$  g  $CO_2$  und  $0.1433$  g  $H_2O$ .  
 II.  $0.2209$  g gaben  $0.6655$  g  $CO_2$  und  $0.1461$  g  $H_2O$ .  
 III.  $0.2007$  g gaben  $14.9$   $cm^3$  feuchten Stickstoff bei  $23^\circ$  und  $746$  mm Hg.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{24}H_{24}N_2$	$C_{24}H_{24}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$
C.....	82.3	82.2	—	84.7	82.5
H.....	7.3	7.3		7.1	7.2
N.....	—	—	8.2	8.2	8.0

<sup>1</sup> Compt. rend., 125, 179 (1897).

Bei längerem Erhitzen der Substanz auf  $125^{\circ}$  schmolz dieselbe und nahm eine schwach gelbliche Färbung an:

- I.  $0.3759\text{ g}$  verloren  $0.0101\text{ g}$ .  
 II.  $0.3498\text{ g}$  verloren  $0.0086\text{ g}$ .  
 III.  $0.5829\text{ g}$  verloren  $0.0141\text{ g}$ .

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{24}H_{24}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$ . . . . .	2.7	2.5	2.4	2.6

Trimethyllophin. Hydrobenzamid wurde in einer Retorte geschmolzen. Bei weiterem stärkeren Erhitzen trat eine stürmische Reaktion ein, es entwickelte sich Ammoniak und Toluol (am Geruche erkennbar) destillierte über. Nach dem Erkalten hinterblieb eine dunkelgrüne, undurchsichtige Masse, die in viel Äther löslich war.

Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol erwärmt. Bis auf eine geringe Menge gelbgrüner Nadelchen, die den Schmelzpunkt zirka  $250^{\circ}$  hatten, löste sich alles. (Höchstwahrscheinlich ist dies derselbe Körper, den Gattermann ebenfalls beobachtet hat und den er als ein polymeres Tolunitril anspricht.)

Der in Alkohol lösliche Anteil wurde nach dem Abdunsten des Alkohols aus Äther umkristallisiert. Es resultierten gelbe, verfilzte, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $235^{\circ}$  (bei Gattermann  $234^{\circ}$ ). Dieselben wurden in Benzol gelöst und die Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt. Ein Teil des Benzols wurde dann abdestilliert und es schied sich das Trimethyllophin farblos ab. Der Schmelzpunkt war nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther wieder  $235^{\circ}$ .

$0.2013\text{ g}$  gaben  $0.6263\text{ g CO}_2$  und  $0.1177\text{ g H}_2O$ .

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{24}H_{22}N_2$
C . . . . .	84.9	85.2
H . . . . .	6.5	6.5

*p*-Trinitrohydrobenzamid. 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit konzentriertem wässrigen Ammoniak längere Zeit geschüttelt. Eine Lösung fand nicht statt, nur nahm der kristallisierte Körper eine flockige Beschaffenheit an. Derselbe wurde abgesaugt. Er ist schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, nahezu unlöslich in Benzol und Äther, hingegen leicht löslich in Chloroform. Kristallisiert konnte derselbe nicht erhalten werden, daher wurde er gereinigt durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther unter Kühlung. In der Kapillare erhitzt, färbt sich der so erhaltene gelbe Körper bei 160 bis 170° dunkel, ohne bei weiterem Erhitzen zu schmelzen. Die Ausbeute an diesem so gereinigten Körper ist gering.

0·2121 g gaben 31  $cm^3$  N bei 22°C und 743 mm Hg.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{15}N_5O_6$
N . . . . .	16·2	16·2

### Verdrängungsversuche.

#### Hydrobenzamid und *m*-Nitrobenzaldehyd.

3 g Hydrobenzamid und 4 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden, in Äther gelöst, gemischt. Die Lösung wurde eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt, sodann ein großer Teil des Lösungsmittels abdestilliert und die konzentrierte Lösung stehen gelassen. Nach zwei Tagen schied sich ein kristallinischer, gelblichweißer Niederschlag in der Menge von 2·5 g ab. Derselbe wurde mit viel Äther gekocht, um die anhaftenden Spuren von Aldehyd zu entfernen, dann abfiltriert und zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol umkristallisiert. Es schieden sich weiße, dünne, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 160° ab, die unlöslich in Wasser und Äther, schwer in Alkohol, leichter in Benzol löslich sind.

I. 0·2009 g gaben 0·4293 g  $CO_2$  und 0·0685 g  $H_2O$ .

II. 0·2045 g gaben 0·4335 g  $CO_2$  und 0·0612 g  $H_2O$ .

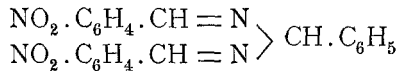
III. 0·2002 g gaben 0·4259 g  $CO_2$  und 0·0656 g  $H_2O$ .

IV. 0·2196 g gaben 31·7  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 23° und 740·7 mm Hg.

V. 0·2057 g gaben 30·2  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 23° und 729·3 mm Hg.

	I	II	III	IV	V	Mittel
C . . . . .	58·2	57·8	58·0	—	—	58·0
H . . . . .	3·7	3·3	3·7	—	—	3·5
N . . . . .	—	—	—	15·9	15·9	15·9

Aus diesen Analysen geht hervor, daß die Reaktion nicht in der erwarteten Weise verlaufen ist, denn das erwartete gemischte Hydramid



hat die Zusammensetzung:

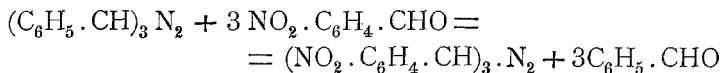
In 100 Teilen:

	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$
C . . . . .	64·9
H . . . . .	4·1
N . . . . .	14·4
O . . . . .	16·5

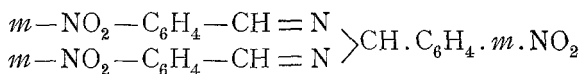
Die gleichzeitig durchgeführte Reaktion von Hydrotolylamid und *m*-Nitrobenzaldehyd lieferte die Aufklärung auch für den vorstehenden Fall.

3 g Hydrotolylamid und 4 g Nitrobenzaldehyd wurden in Ätherlösung einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und sodann die Lösung eingeengt. Nach einiger Zeit kristallisierte ein Körper in der Menge von 2·5 g aus, der, aus Benzol umkristallisiert, denselben Schmelzpunkt 160° zeigte, wie der im vorhergehenden Versuche erhaltene Körper. Ein Mischungsschmelzpunkt beider Substanzen ergab ebenso 160°. Daher sind beide Körper miteinander identisch.

Nach diesen Tatsachen war anzunehmen, daß der *m*-Nitrobenzaldehyd alle drei Aldehydreste der Hydramide verdrängt hat. In diesem Falle müßte nach der Gleichung:



das *m*-Trinitrohydrobenzamid entstehen, das Bertagnini<sup>1</sup> aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Ammoniak erhalten hat und dem die Strukturformel



zukommt. Derselben entspricht die Zusammensetzung

	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_6$
C . . . . .	58:2
H . . . . .	3·4
N . . . . .	16·2

die mit den von mir erhaltenen Resultaten übereinstimmt.

Ein Schmelzpunkt ist in der Arbeit Bertagnini's nicht angegeben.

Das synthetisch nach den Angaben Bertagnini's von mir dargestellte *m*-Trinitrohydrobenzamid hatte ebenfalls den Schmelzpunkt 160°, desgleichen der Mischungsschmelzpunkt mit den durch Verdrängung erhaltenen Präparaten. Daher sind die beiden Körper miteinander identisch.

In der Mutterlauge des Nitrohydramids mußte sich der verdrängte Aldehyd auffinden lassen. Bei einem diesbezüglichen Versuch (ausgeführt mit der Mutterlauge der Reaktion Hydrotolylamid + *m*-Nitrobenzaldehyd) konnte ich in der Tat nach Entfernen des Äthers durch Destillation bei der Fraktionierung des Rückstandes den Tolylaldehyd finden, denn es ging die Hauptmenge zwischen 202° und 208° über (Siedepunkt des *p*-Tolylaldehyds 204°); außerdem war der Tolylaldehyd am intensiven Geruch kenntlich.

2 g Hydrosalicylamid<sup>2</sup> und 3 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden in konzentriert ätherischer Lösung stehen gelassen. Nach einiger Zeit bildete sich ein Niederschlag, der aus Benzol umkristallisiert wurde und dann den Schmelzpunkt 160° zeigte.

<sup>1</sup> Ann. 79, 272 (1851).

<sup>2</sup> Ettling. Ann. 35, 261 (1840).



Ein Gemisch dieses Körpers mit dem synthetischen *m*-Trinitrohydrobenzamid schmilzt ebenfalls bei 160°, daher sind die beiden Substanzen identisch.

Derselbe Versuch mit 2 g Anishydramid<sup>1</sup> und 2·5 g Nitrobenzaldehyd ergab ebenfalls ein mit dem *m*-Trinitrohydrobenzamid identisches Produkt. Nach diesen vier Versuchen ist wohl kein Zweifel, daß in allen in Äther löslichen Hydramiden die R. CH= -Gruppe durch *m*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH= verdrängt werden kann.

Mannigfach in Bezug auf relative Mengen der reagierenden Stoffe sowie in Bezug auf die Reaktionsdauer variierte Versuche, die darauf abzielten, »gemischte Hydramide« zu erhalten, blieben erfolglos. Desgleichen ist es mir nicht gelungen, die mit *m*-Nitrobenzaldehyd leicht erfolgende Verdrängung durch andere Aldehyde zu bewirken, wobei in Anwendung kamen: Furfurol, Piperonal, Anisaldehyd und Salicylaldehyd mit Hydrobenzamid und Hydrotolylamid.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Goldschmiedt spreche ich für die wertvollen Anregungen und für die mir in reichlichstem Maße zu teil gewordene werktätige Hilfe meinen ergebensten und aufrichtigsten Dank aus.

---

<sup>1</sup> Cahours, Ann., 56, 309 (1845).