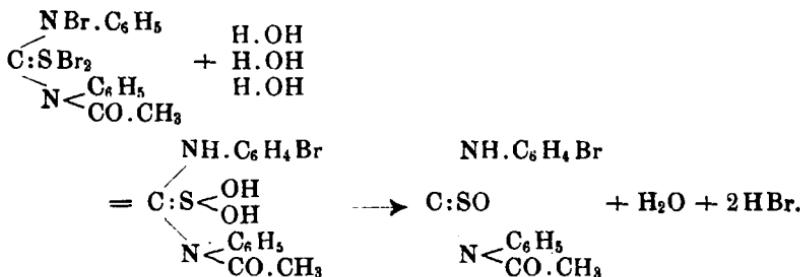


0.2170 g Sbst.: 0.1390 g BaSO₄. — 0.1831 g Sbst.: 0.0944 g AgBr.
 C₁₅H₁₃O₃N₂BrS. Ber. S 8.76, Br 21.92.
 Gef. » 8.79, » 21.94.

Wie der Versuch ergeben hat, wirkt Wasser auf das Bromproduct genau wie auf ein Stickstoffbromid ein, indem das betreffende Bromatom mit dem paraständigen Wasserstoffatom seinen Platz vertauscht unter Bildung eines im aromatischen Kern substituirten Bromderivates. Die beiden übrigen Bromatome reagiren mit Wasser genau ebenso wie mit Natronlauge resp. schwefliger Säure unter Substitution durch ein Sauerstoffatom. Die Reaction verläuft also nach folgendem Schema:



480. A. Hantzsch und E. Voegelen: Zur Kenntniss der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide.

(Eingegangen am 25. Juli 1901.)

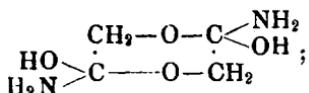
Die von Eschweiler¹⁾ entdeckte Isomerie der Verbindungen von der Formel R.CO NH₂ ist in mehr als einer Beziehung merkwürdig. Danach existiren bekanntlich außer den echten Säureamiden von der Formel R.CO NH₂ bisweilen Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und angeblich gleichem Molekulargewicht, die infolge dessen als Isoamide oder Imidohydrate R.C_{NH} aufgefasst worden sind, deren Alkylderivate als Imidoäther R.C_{NH}—OC₂H₅ längst bekannt sind. Diese Imidohydrate entstehen auch neben den echten Amiden aus den Imidoäthern. Merkwürdig ist nun vor allem — und dies hat bei uns Zweifel an der wirklichen einfachen Structurisomerie dieser Körperklasse erweckt und Anstoss zu dieser Arbeit gegeben —, dass diese beiden Isomeriepaare, die doch ähnlich wie Ketone und Enole, oder wie Nitro- und Isonitro-Körper als realisierte Tautomere sehr

¹⁾ Diese Berichte 30, 1003 [1897].

leicht in einander überführbar sein und innige genetische Beziehungen zu einander aufweisen sollten, vollkommen gesonderte Individuen darstellen, die weder von Eschweiler noch von uns direct in einander übergeführt werden konnten. So sind namentlich die Imidohydride, die doch als die labilen Formen aufzufassen wären, in wässriger Lösung fast ebenso beständig, wie die echten Säureamide und lassen sich weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Säuren oder Alkalien in Letztere umwandeln. Sie sind ferner gegenüber den Säureamiden befähigt, sowohl mit Basen als auch mit Säuren ziemlich beständige Salze zu bilden. Gegen die Imidohydrin-Form sprach endlich auch folgender Umstand: Für die Salze aus den echten Carbonsäure- und Sulfosäure-Amiden sind nicht nur mit Rücksicht auf die bekannten Analogien, sondern auch wegen der für die Salze aus Bromamiden $R.CO.NHBr$ demnächst zu beweisenden Formel $R.C(OMe):NBr$ die entsprechenden Formeln $R.C(OMe):NH$ und $R.SO(OMe):NH$ anzunehmen. Dann sollten aber diese Salze Imidohydrinderivate sein und mit Säuren die Imidohydride liefern — was ebenfalls nicht eintritt.

Für die Auffassung Eschweiler's der Isoamide als Imidohydride $R.C<^{\text{NH}}_{\text{OH}}$ sprach vor allem ihre Entstehung aus den Imidoäthern $R.C<^{\text{NH}}_{\text{OC}_2\text{H}_5}$, welche eine andere Formel auszuschliessen schien, zumal wenn man an der Formel $R.CO.NH$, für die echten Säureamide festhält — und wenn die sogenannten Imidohydride wirklich monomolekulare organische Verbindungen wären. Wir haben jedoch bei nochmaliger Untersuchung dieser eigenartigen Isomerieverhältnisse zwei für die Natur der sogenannten Imidohydride sehr wichtige That-sachen gefunden, durch welche die obige Auffassung wesentlich zu modifizieren ist.

1) Die sogenannten Isoamide sind nicht monomolekular, sondern dimolekular. Die gegentheiligen Angaben Eschweiler's, bzw. seiner Mitarbeiter Steiner und Plinke beruhen auf unrichtigen Molekulargewichtsbestimmungen, die zum Theil wohl durch die Schwerlöslichkeit der sogenannten Isoamide in Alkohol und ihre partielle Zersetzung veranlasst worden sein dürften — wenigstens in alkoholischer Lösung. Die dimolekularen Verbindungen könnten deshalb vielleicht eine glykolidartige Structur besitzen, etwa im Sinne der Formel



allein auch diese Annahme wird durch die zweite Beobachtung ausgeschlossen:

2) Die sogenannten Isoamide sind, im Gegensatz zu den echten Säureamiden, nicht etwa Nichtleiter, sondern sie sind in wässriger Lösung Elektrolyte vom Verhalten echter Salze. Diese Thatsache erklärt somit, dass die Molekulargewichtsbestimmungen der Schüler Eschweiler's in Wasser zwar richtig sind, aber doch in Folge der durch Leitfähigkeit nachgewiesenen Ionen-spaltung ebenfalls zur Annahme undissoziirter, doppelt so grosser Moleküle für die festen Stoffe führen müssen.

Die sogenannten Imidohydride sind also bimolekulare Salze von der Formel $(R.CO.NH_2)_2$. Ihre Structurformel ist aus der einfachen Imidohydrinformel $R.C< \begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix} \text{O} \cdots NH_2 > C.R$ wohl nur so abzuleiten, dass ein Molekül dieser auch als Imidocarbonsäuren aufzufassenden Verbindungen durch Abgabe des Hydroxylwasserstoffs zum Anion wird, während das zweite Molekül durch Aufnahme dieses Wasserstoffatoms ein basisches, dem Ammonium ähnliches Kation erzeugt, wonach man folgende einfachste Formel für die festen sogenannten Imidohydride erhält:

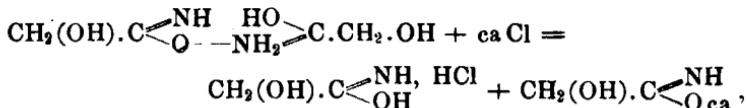


In wässriger Lösung sind also nicht die freien Imidohydride enthalten, sondern die Ionen



sodass gar keine eigentliche Isomerie mit den monomolekularen echten Säureamiden $R.CO.NH_2$ besteht. Dauach verliert diese Isomerie wesentlich von ihrem eigenartigen Charakter. Säureamide und Isoamide sind nicht isomer, sondern polymer und verhalten sich deshalb abweichend von echten Tautomeren, deren beide Formen bekanntlich gleich grosses Molekulargewicht besitzen. Auch erklärt sich nunmehr die anscheinend merkwürdige, schon von Eschweiler aufgefundene, leichte Zersetzung, der gegen Säuren ziemlich beständigen sogenannten Imidohydride durch gewisse Salze:

Glykolimidohydrin wird beispielsweise mit Calciumchlorid, wenn die Lösung so concentrirt ist, dass sie Calciumglykolat ausscheiden kann, zuerst partiell etwa so reagiren:



wonach zuerst imidoglykolsaures Salz gebildet würde. Dieses wird, vielleicht theilweise veranlaßt durch die Schwerlöslichkeit des Calciumglykolats, in letzteres Salz und Ammoniak zerfallen; das Ammoniak

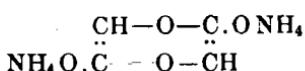
wird aus dem salzauren Salz des Imidohydrins wieder freies Imidohydrin bilden und so den Process schliesslich zu Ende führen. Es mag übrigens nochmals hervorgehoben werden, dass diese Spaltung nach unseren Versuchen nicht etwa durch alle Salze, also z. B. nicht durch Natriumchlorid, erfolgt, sondern nur durch solche, deren Metallionen mit der zu bildenden Säure schwer lösliche Salze erzeugen. So wird Glykolimidohydrin durch Calciumchlorid, Lactimidohydrin durch Zinksalze gespalten; im ersten Fall, weil Calciumglykolat, im letzteren Fall, weil Zinklactat schwer löslich ist. Danach wird wahrscheinlich die Spaltung in Ammoniak und carbonsaures Salz nicht bei den dissociirten, sondern nur bei den undissoziirten Molekülen $R.C\begin{smallmatrix} NH \\ \swarrow \\ OMe \end{smallmatrix}$ erfolgen.

Diese Reaction stellt also jetzt, wenigstens primär, eine Umsetzung zweier Salze in wässriger Lösung dar, während es gerade nach der Dissociationstheorie vorher völlig unverständlich blieb, dass die an sich gegen Wasser und Säuren recht beständigen Imidohydrene sich viel leichter durch Salze zersetzen sollten. Leichter verständlich wird jetzt auch die oben erwähnte Salzbildung mit Säuren. Die relativ beständigen Chlorhydrate müssen natürlich die Formel $R.C\begin{smallmatrix} NH_2 \\ \swarrow \\ OH \\ \searrow \\ Cl \end{smallmatrix}$ besitzen, sind also am einfachsten von den durch Salzsäure zurückgebildeten wirklichen Imidohydrenen abzuleiten. Uebrigens ist diese Reaction in wässriger Lösung, wie durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesen werden konnte, nur unvollständig.

Aehnlich ist natürlich die umgekehrte Salzbildung mit Basen zu erklären, die ebenfalls in wässriger Lösung, z. B. durch Natron nur unvollständig ist und rasch zu glykolaurem Salz führt. Begreiflich ist auch, dass die festen Isoamide als Salze gegen Acetylchlorid ziemlich unempfindlich sind, während sich hierbei Glykolamid leicht acetyliert.

Auffallend bleibt freilich auch jetzt noch Verschiedenes; so z. B. dass die Silbersalze, wenn sie wirklich die von Eschweiler angenommene Formel $R.C\begin{smallmatrix} NH \\ \swarrow \\ OAg \end{smallmatrix}$ besitzen, durch Alkylijodid nicht in Imidoäther übergehen, während doch Benzamidsilber hierbei Benzimidooäther bildet; ferner, dass Imidohydrinsalze viel weniger leicht Ammoniak abspalten als die Imidoäther; endlich, dass diese Isomericie mit Sicherheit bisher nur bei Derivaten der α -Oxysäuren nachgewiesen worden ist. Auffallend ist es auch, dass die Imidoäther sehr zersetztlich, die freien Imidohydrene relativ beständig sind, wie überhaupt, dass die Imidoäther leicht in Säureamide resp. Ammoniumchlorid und Glykolat übergehen, während die Imidohydrene sich nie direct zu den isomeren Säureamiden umwandeln lassen. Wir ver-

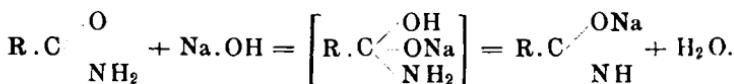
mutheten deshalb anfangs auch, dass das bimolekulare Glykolidimidhydrin der Formel



entsprechen, also das Ammoniumsalz der Enolform des Glykolids sein könnte. Doch konnten wir aus Glykolid und Ammoniak bezw. Ammoniumchlorid keine Spur des Imidohydins erhalten. Auch ist die obige Formel schon deshalb ausgeschlossen, weil das Imidohydrin demnach ein Ammoniumsalz wäre und deshalb die Ammoniumreaktionen (Ammoniakgeruch durch Kali schon in der Kälte; Reaction mit Nessler's Reagens) zeigen sollte, was nicht der Fall ist.

Endlich lag die Vermuthung nahe, da bisher sogenannte Imido-hydine nur aus Imidoäthern von der Formel $\text{R}.\text{CH}(\text{OH})\text{C}\begin{cases} \text{NH} \\ \text{OC.H}_5 \end{cases}$ beschrieben sind, dass das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls in Nachbarstellung zur Imidohydringruppe für das Zustandekommen der Isomerie wesentlich sei, und dass daher, ausser den vorigen einfachsten Structurformeln, noch andere in Betracht kämen. Indess soll diese Möglichkeit nicht weiter verfolgt werden, zumal die danach construirbaren Formeln keine Vorzüge vor den obigen darbieten. Jedenfalls ist die Discussion hierüber solange zurückzustellen, bis es entschieden ist, welche Bewandtniss es mit dem Isoacetamid und dem Isobenzamid hat, die in einer Patentschrift Eschweiler's zwar erwähnt, aber nicht beschrieben werden¹⁾.

Zahlreiche Versuche, solche sogen. Imido-hydine anderer Säuren auch auf anderem Wege, namentlich durch Umlagerung echter Säure-amide darzustellen, waren bisher erfolglos, obgleich demnächst nachgewiesen werden wird, dass bei der Bildung von Alkalosalzen aus Säureamiden das Metall an Sauerstoff tritt, dass also die Alkalosalze von Säureamiden tatsächlich Salze von Isoamiden sind.



Trotzdem wurden aus den Salzen der verschiedensten Carbonsäure-amide und auch Sulfonsäureamide stets nur die ursprünglichen Amide regenerirt. Auch aus den von Cohen und Archdeacon²⁾ dargestellten Additionsproducten der Amide mit Natriumäthylat erhielt man nur echtes Amid zurück — ebenso aus den Silbersalzen der Säureamide

¹⁾ Hr. Eschweiler, dem diese Arbeit vorher zur Kenntniß übermittelt wurde, hat auf unsere Anfrage hin ebenfalls keine nähere Auskunft über diese Isoamide geben können, da die früheren Beobachtungen von ihm nicht weiter verfolgt worden seien.

²⁾ Journ. chem. Soc. 1896, 94.

durch Chlor- oder Cyan-Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, selbst unter 0° und bei Ausschluss von Wasser.

Nach alledem können wir die obige Structurformel für die bimolekularen salzartigen Imidohydrene, R.C \leqslant ^{NH}_O^{HO} \geqslant C.R nur als wahrscheinlichste, nicht als einzige mögliche hinstellen. Denn es ist zuzugeben, und von uns selbst hervorgehoben, dass verschiedene Thatsachen, namentlich der Mangel einer directen Beziehung zu den echten Säureamiden, R.CO.NH₂, der hiernach eigentlich auch zu erwarten wäre, sowie die erhebliche Verschiedenheit von den Imidoäthern, R.C(OCH₃):NH, durch diese Formel doch nicht ohne Weiteres zum Ausdrucke gelangen. Durch irgend eine andere Formel geschieht dies freilich noch viel weniger.

Ueber echte Säureamide und Säureimide.

Die genauere Untersuchung der sogen. Imidohydrene, namentlich hinsichtlich ihrer Salzbildung in wässriger Lösung, veranlasste zu einem vergleichenden Studium der Salzbildung echter Säureamide, im Besonderen ihres elektrochemischen Verhaltens als Säuren (bezw. Pseudosäuren) gegenüber Alkalien. Hierbei konnten die inzwischen publicirten Arbeiten von Duden und Anderen zwar weiter fortgeführt, aber nicht wesentlich überholt werden. So sind, z. Th. bereits von Dr. M. Buchner, folgende Amide und Imide in dieser Hinsicht untersucht worden:

Acetamid,	Tribrombenzolsulfamid,
Benzamid,	Benzoylbenzolsulfamid,
Thiobenzamid,	Dibenzolsulfonhydrazin,
Glykolamid,	Diacetamid,
Trichloracetamid,	Phtalimid,
Benzolsulfamid,	Saccharin,
Nitrobenzolsulfamide,	<i>o</i> - und <i>p</i> -Sulfaminbenzoësäure.
Dinitrobenzolsulfamid.	

Festgestellt wurde zunächst, dass sämmtliche Carbonsäureamide, R.CO.NH₂ und Sulfonsäureamide, R.SO₃.NH₂, auch solche mit stark negativen Gruppen, wie Tribrombenzolsulfamid und die Nitrobenzolsulfamide, völlig neutral reagiren und (nahezu) Nichtelektrolyte sind.

Der Umfang der Salzbildung wurde annähernd aus der Erniedrigung der molekularen Leitfähigkeit der Natronlauge durch das in ihr aufgelöste Säureamid und aus dem Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit geschätzt. Hiernach sind alle Carbonsäureamide, auch z. B. Benzamid, das bekanntlich mit Natriumalkoholat ein Additionsproduct bildet, in wässriger Lösung überhaupt nur minimal salzbil-

dend, da die Leitfähigkeit der Natronlauge durch diese Anide nur um wenige Einheiten abnimmt.

Von Sulfonsäureamiden dagegen existiren die längst bekannten festen Natriumsalze auch in wässriger Lösung, obgleich sie stets mehr oder weniger hydrolytisch gespalten sind. Die Hydrolyse ist selbst bei dem Natriumsalz von Tribrombenzolsulfamid und Dinitrobenzolsulfamid noch sehr weitgehend; nur bei nochmaliger Einführung eines Säureradicals, also bei diacylirten Amiden, ändern sich diese Eigenschaften; wenigstens ist das Benzoylbenzolsulfonamid, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, von ganz schwach saurer Reaction und bildet annähernd neutral reagirende Salze. Säureimide, wie Phtalsäureimid, sind dagegen gegen Natronlauge sehr empfindlich und werden sehr schnell in Natriumsalze von Amidosäuren aufgespalten. Doch ist das Saccharin nicht nur an sich eine sehr starke und sehr beständige Säure ($K = 0.387$), die auch sehr stabile Neutralsalze liefert, sondern es ist sogar noch etwas stärker als die von ihm abgeleitete offene *o*-Sulfaminbenzoësäure ($K = 0.206$) und viel stärker als die isomere *p*-Sulfaminbenzoësäure ($K = 0.025$). Wahrscheinlich wird das Saccharin mindestens in dissoziirtem Zustande, die Saccharinalkalosalze aber jedenfalls der hydroxylhaltigen Formel entsprechen:



Versuche, durch Alkylierung von Sulfamidsilbersalzen mit Jodalkylen Sauerstoffäthern von der Form $R\cdot SO \begin{array}{c} < \\ \text{NH} \\ \text{OR} \end{array}$, analog der Bildung von Benzimidooäthern aus Benzamidsilber, zu erhalten, waren trotz aller Variationen der Versuchsbedingungen erfolglos. Es bildeten sich stets nur die Stickstoffäther, d. h. die bereits bekannten, alkylierten Sulfamide, $R\cdot SO_2\cdot NH\cdot R$; auch Saccharin verhielt sich hierbei den echten Sulfamiden analog.

Endlich wurde als Gegenstück zum Verhalten der Säureamide zu Natronlauge auch noch das Verhalten verschiedener Säureamide gegen starke Säuren in wässriger Lösung, also ihre Function als Basen, durch Leitfähigkeitsbestimmungen untersucht, nämlich durch Bestimmung des Leitfähigkeitsrückganges, den ein Mol. Salzsäure durch Zusatz von einem Mol. Säureamid erfährt. Dieser Rückgang ist nicht nur bei Anwendung von Acetamid und Glykolanid, sondern auch von Harnstoff und alkylierten Harnstoffen, wie Tetramethylharnstoff, ferner auch von Dimethylacetamid sehr gering und betrug höchstens 11 — 12 Einheiten. Man kann hieraus wohl schliessen, dass sich in der salzauren Lösung die ursprünglichen echten Säureamide, $R\cdot CO\cdot NH_2$ bzw. in sehr geringer Menge ihre salzauren Salze, $R\cdot C \begin{array}{c} < \\ \text{NH}_2 \\ \text{O} \end{array} \text{Cl}$, also nicht etwa die zu Isoamiden $R\cdot C(:\text{NH})\cdot OH$ umgelagerten Formen befinden; erstens deshalb, weil

sogen. Isoglykolamid und somit wohl alle Isoamide soweit sie existieren, viel stärkere Basen sind, und zweitens, deshalb, weil sich Säureamide wie Dimethylacetamid, $\text{CH}_3\text{CO.N(CH}_3)_2$ und Tetramethylbarnstoff, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{N(CH}_3)_2 \\ \swarrow \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{array}$, die sich gar nicht in eine Isoform umstellen lassen, genau so wie die übrigen Säureamide verhalten.

Durch diese Versuche wird indirect die alte Formel für die echten Säureamide R.CO.NH_2 , bestätigt. Die Vermuthung von Auwers¹⁾, dass das abnorm hohe Molekulargewicht gewisser Säureamide auf die Imidoformel bindeute, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, denn — wie schon von Eschweiler und von uns in dieser Arbeit dargethan worden ist —, haben diese sogenannten Imidohydine bezw. deren bimolekulare Formen ganz andere Eigenschaften als die betreffenden Amide, denen Auwers die Imidoformel zuertheilen will. Die Unhaltbarkeit dieser letzteren Auffassung wird übrigens demnächst auf anderen Wegen noch schärfer dargethan werden.

Experimenteller Theil.

Die oben mitgetheilten Versuchsergebnisse über Imidohydine wurden ausschliesslich am Glykolimidohydrin gewonnen. Die Darstellung von Glykolimidohydrin nach Eschweiler haben wir trotz ihrer Umständlichkeit und geringen Ausbeute nicht wesentlich verbessern können. Es wurden sogar die von Eschweiler angegebenen Ausbeuten nicht erreicht. Formaldehyd und 99—100-procentige Blausäure wurden längere Zeit stehen gelassen oder, um den Process zu beschleunigen, in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe, welches oben durch eine Quecksilbersäule verschlossen ist, längere Zeit erwärmt. Die Vereinigung zum Glykolsäurenitril war schon nach einigen Tagen ziemlich vollständig. Das durch Ausäthern gewonnene Nitril wurde nach den Angaben von Eschweiler nach dem Pinner'schen Verfahren durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die mit der berechneten Menge Alkohol versetzte, absolut-ätherische Lösung des Nitrils in salzauren Glykolimidoäther verwandelt, der wegen allmählicher Selbstersetzung (Bildung von Ammoniumchlorid resp. Glykolamid) nicht zu lange aufzubewahren ist. Derselbe wird durch portionenweises Eintragen in frisch gefälltes, mit Eiswasser angerührtes Silberoxyd verseift. Letzteres ist nur in geringem Ueberschusse anzuwenden, da sonst das entstandene Hydrin als Silbersalz nachweislich in den Niederschlag geht, und so die ohnedies geringe Ausbeute, welche auch von der Kühlung abhängig ist, beeinträchtigt.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 689; 18, 595; 21, 337; 23, 449.

Das sogenannte Imidohydrin wurde wiederholt aus Alkohol umkristallisiert und zeigte anfangs den Schmp. 160—161°, gemäss der Angabe Eschweiler's, der sich bei weiterem Umkristallisiren auf 162—163° erhöhte.

Wir geben zunächst unsere Molekulargewichtsbestimmungen in alkoholischer Lösung.

Diese Bestimmungen sind mit grösster Sorgfalt ausgeführt worden, schon deshalb, weil Eschweiler im Gegensatz zu unseren Beobachtungen aus den von seinen Mitarbeitern Steiner und Plinke ausgeführten (von ihm nach Privatmittheilung allerdings nicht controllirten) Versuchen nur ein halb so grosses Molekulargewicht berechnet hat. Wir haben zunächst festgestellt, dass die Substanz sich bei längerem Sieden in alkoholischer Lösung langsam zersetzt, da nach dem Auskristallisiren der Hauptmenge des Imidohydriins der Abdampfungsrückstand stets erheblich niedriger schmolz. Ferner zeigte das Thermometer bei 1—2-stündigem Kochen immer gewisse kleine Schwankungen, was bei der geringen Löslichkeit der Substanz in das Gewicht fiel. Aus diesem Grunde wurden die höchsten und die niedrigen Werthe ausgerechnet, um die Resultate nicht einseitig darzustellen. Dennoch geht aus allen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass das sogenannte Imidohydrin in Alkohol bimolekular ist.

1. 0.1136 g Sbst., gelöst in 15.00 g Aethylalkohol: Siedepunktserhöhung 0.054—0.062°, Mol.-Gew. 161—141 (Mittel 151).

2. 0.02945 g Sbst., gelöst in 10.060 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.022—0.024°, Mol.-Gew. 154.0—141.1 (Mittel 147.6).

3. 0.2124 g Sbst., gelöst in 13.670 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.118—0.122°, Mol.-Gew. 151.5—146.6 (Mittel 149.0).

4. 0.1552 g Sbst., gelöst in 12.606 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.100°, Mol.-Gew. 142.

$C_2H_5O_2N$. Mol.-Gew. ber. 75.1. Gef. im Mittel 151, 147.6, 149, 142.
 $C_4H_{10}O_4N_2$. * * 150.2.

Das Molekulargewicht von echtem Glykolamid wurde als Gegenprobe bestimmt und als einfach gefunden:

0.1147 g Sbst., gelöst in 15.00 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.110° Mol.-Gew. berechnet 75.1, gefunden 79.6.

Das Molekulargewicht des sogenannten Glykolinimidohydriins ist also jedenfalls 150 und nicht 75. Dass Eschweiler durch die in der Dissertation von Steiner¹⁾ angeführten Bestimmungen auch in alkoholischer Lösung zu dem halb so grossen Werth geführt worden ist, dürfte wenigstens zum Theil durch den Wassergehalt seines Alkohols und die hierdurch gesteigerte Zersetzungsfähigkeit der Substanz in siedendem Alkohol erklärt werden können. Auch wir fanden, gemäss den

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Erlangen 1897.

obigen Bestimmungen, dass der Siedepunkt sich bei wiederholten Bestimmungen langsam erhöhte, was einem langsamem Sinken des Molekulargewichts, allerdings nur um 5—10 Einheiten, entspricht. Doch sei daran erinnert, dass der Siedepunkt des reinen Alkohols auch allmählich steigt — wohl in Folge von Wasseranziehung. Aufällig ist freilich, dass nicht nur bei Glykolimidohydrin, sondern auch bei Lactimidohydrin derselbe Irrthum von zwei verschiedenen Beobachtern begangen wurde, da auch nach H. Plinke¹⁾ Lactimidohydrin monomolekular sein soll.

Andere organische Lösungsmittel nahmen noch weniger Imidohydrin auf als Alkohol, oder sie wirkten wie Eisessig, noch stärker zersetzend, sodass sie sich nicht zur Molekulargewichtsbestimmung eigneten. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung von Eschweiler bzw. seinen Mitarbeitern sind jedenfalls richtig; dass aber hier die Substanz wie ein Normalsalz in wässriger Lösung dissociirt ist, und dass das halb so grosse Molekulargewicht durch weitgehende Ionisation in der wässrigen Lösung zu erklären ist, zeigt die

Leitfähigkeit des sogen. Glykolimidohydriins.

Diese Versuche wurden zuerst vor Kenntniß des wahren Molekulargewichts angestellt und deshalb natürlich zuerst aus der specifischen Leitfähigkeit auf das Molekulargewicht 75 bezogen. So erhielt man Zahlen, deren absolute Werthe ebenso wie ihre Veränderlichkeit mit der Verdünnung weder mit denen eines Salzes, noch irgend eines anderen Elektrolyten vergleichbar sind; es ergab sich z. B. bei 25°:

$$\begin{array}{ll} \mu_{32} = 34.1 & \mu 1024 = 39.8 \\ \mu_{32} = 33.7 & - \\ \text{also } \Delta^{1024-32} = 5.7 - 6.0 \end{array}$$

Erst diese anscheinende Abnormität erregte den Verdacht, ob das einfache Molekulargewicht auch wirklich das richtige sei und veranlasste die obigen Molekulargewichtsbestimmungen. Bezieht man nunmehr die specifische Leitfähigkeit auf das Molekulargewicht 150, so verschwindet jede Abnormität und tritt die Salznatur unverkennbar zu Tage; denn alsdann giebt die obige Versuchsreihe folgende Zahlen:

$$\begin{array}{ccccccc} v & 64 & 128 & 256 & 512 & 1024 & 2048 \\ \mu & 67.30 & 69.65 & 71.60 & 73.50 & 76.50 & 79.50 \\ & & & & \Delta^{2048-64} = 12.2. \end{array}$$

Diese Leitfähigkeitswerthe sind von der Größenordnung der Salze; denn es ergibt bekanntlich Natriumacetat bei v_{64} : $\mu = 77.6$; Natriumbutyrat $\mu = 69.8$; Natriumglykolat $\mu = 76.4$.

Dass das Salz $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \swarrow \\ \text{O} \\ \searrow \end{matrix} \text{HO} \rightleftharpoons \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ etwas weniger gut leitet, ist begreiflich, da das ziemlich complicirte organische

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Jena 1898.

Kation eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen wird als Natrium. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung eben so langsam zu wie bei echten Salzen, die Werthe wachsen bei Verdoppelung der Verdünnung um 2—3 Einheiten und streben einem Grenzwerthe zu. Die Leitfähigkeit dieser Lösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur fast unverändert, das Imidohydrinsalz zersetzt sich also unter diesen Bedingungen nicht merklich.

Glykolamid ist jedenfalls ein Nichtelektrolyt, ebenso wie Acetamid.

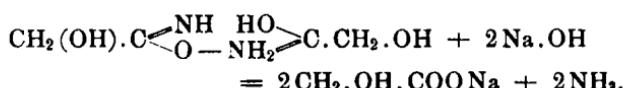
Verhalten von sogen. Glykolimidohydrin und von Glykolamid gegen Natron. Wie schon Steiner und Plinke beobachteten, zersetzen sich die Imidohydrene mit Alkalien und mit Alkalicarbonaten langsam, was wir dadurch auch für das Glykolamid bestätigen konnten, dass sowohl Glykolimidohydrin als auch Glykolamid mit concentrirter Natronlauge die üblichen Ammoniakreactionen erst allmählich gaben. Die wässrige Lösung des Imidohydriins giebt mit Nessler's Reagens zuerst keinen braunen Niederschlag, sondern nur einen gelblichen, der jedenfalls von einem Quecksilbersalz des Imidohydriins herrührt. Fügt man dagegen zu einer Imidohydrinlösung erst Natronlauge und erwärmt ein wenig, so erhält man mit Nessler's Reagens sofort eine starke Reaction auf Ammoniak. Quantitativ und zeitlich wurde der Vorgang durch den Rückgang der Leitfähigkeit einer Lösung von Glykolimidohydrin und Natron verfolgt.

Hierbei wurde der Einfachheit halber und wegen des bequemeren Vergleiches mit dem monomolekularen Glykolamid das bimolekulare Imidohydrin mit dem halben Werthe des Molekulargewichts eingesetzt:

$\frac{1}{2}$ Mol. Glykolimidohydrin + 1 Mol. NaOH bei v_{32} und 25° :

Zeit	μ
5 Mio.	148.2
10 »	146.0
20 »	141.9
30 »	139.1
1 Stunde 20 »	134.0
10 » 25 »	113.1
43 » 0 »	94.4
92 » 0 »	84.8
114 » 0 »	84.0

Hieraus ergiebt sich Folgendes: erstens findet, dem allmählichen Rückgang entsprechend, eine sehr langsame Verseifung zu Glykolat unter Freiwerden von Ammoniak statt:



Der beinahe constante Endwerth von 84 Einheiten entspricht, abgesehen von unvermeidlichen Fehlern, genügend der Leitfähigkeit von Glykolat und Ammoniak, die sich bei dieser Verdünnung zu $74.5 + 6.53 = 81.0$ berechnet.

Ferner ist der Anfangswerth 148.2 bereits um 97 Einheiten tiefer, als der additive Werth von 1 Mol. Natronlauge (211.4) + $\frac{1}{2}$ Mol. bimolekulares Imidohydrin (33.7) = 245.1. Hieraus ergiebt sich, was auch der Verlauf einer aus den oben angegebenen Zahlen construirten Curve erkennen lässt, dass der plötzliche Sprung von 245.1 auf 148.2 durch den Zusatz des Natrons nicht von einer Verseifung herrühren kann, sondern jedenfalls durch eine partielle Salzbildung mit Natron zu Stande kommt, worauf erst die Verseifung im Sinne obiger Gleichung langsam verläuft. Dies wurde auch dadurch constatirt, dass, als 10 ccm einer halbmolekularen Imidohydrinlösung von v_{32} erst mit 10 ccm Natronlauge von v_{32} und dann sofort mit 10 ccm Salzsäure von v_{32} versetzt wurden, nach Herstellung der Verdünnung v_{128} durch Wasserzusatz die Leitfähigkeit dieser Lösung zu $\mu_{128} = 149.0$ gefunden wurde. Die Leitfähigkeit einer entsprechend aus Natron und Salzsäure hergestellten Lösung betrug $\mu_{128} = 114.1$, woraus man durch Addition der Leitfähigkeit von $\frac{1}{2}$ Mol. Glykolimidohydrin $\mu_{128} = 35.7$ den Werth 149.8 erhält, der mit dem oben gefundenen genügend übereinstimmt. Wäre schon durch den blossen Zusatz des Natrons das Imidohydrin entsprechend der ursprünglichen grossen Leitfähigkeitsabnahme zerstört worden, so hätte durch Neutralisation mit Salzsäure nicht wieder der ursprüngliche Werth erhalten werden können.

Das bimolekulare Imidohydrin muss also durch Natronlauge zuerst partiell in imidoglykolsaures Salz $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{C}\begin{array}{l}\text{NH}\\[-4pt]\swarrow\searrow\\[-4pt]\text{ONa}\end{array}$ übergeführt worden sein, welch' letzteres erst langsam in Ammoniak und Glykolat gespalten wird.

Erheblich anders ist das Bild des Leitfähigkeitsverlaufes von

1 Mol. Glykolamid + 1 Mol. NaOH bei v_{32} und 25°.

Zeit	μ
25 Min.	190.7
35 »	188.0
45 »	187.0
65 »	186.0
3 Stunden 05 »	174.1
6 » 30 »	155.1
23 » 0 »	134.4

Wie man sieht, ist Glykolamid an sich kaum salzbildend. Denn wenn man aus den Zeiten und den Leitfähigkeitsrückgängen eine Curve construirt und dieselbe rückwärts auf die Zeit $t = 0$ extrapolirt, so würde man erhalten $\mu = \text{ca. } 200$, also fast dieselbe geringe Verminderung der Leitfähigkeit der Natronlauge antreffen, die nach später folgenden Versuchen bei Anwendung von Acetamid ungefähr 10 Einheiten beträgt; ferner verseift sich Glykolamid viel langsamer als Glykolimidohydrin zu Glykolat, denn die Leitfähigkeit nimmt viel langsamer ab und ist selbst nach einem Tage noch sehr weit von der des Glykolats (81.03) entfernt.

Verhalten von sogen. Glykolimidohydrin und Glykolamid gegen Salzsäure.

Die Angabe Plinke's¹⁾, dass das sogen. Glykolimidohydrin mit Salzsäure neutrale Salze, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}=\text{NH}_2\cdot\text{Cl}$, bildet, kann insofern zu Missverständnissen führen, als diese Salze, wie schon aus Plinke's Versuchen hervorgeht, nicht neutral reagiren, da das neutral reagirende Glykolimidohydrin schon nach Zusatz von etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure gegen Methylorange anfängt sauer zu reagiren; dass die Salzbildung mit Salzsäure in wässriger Lösung nur partiell ist, zeigt noch schärfer die Leitfähigkeit von

1 Mol. bimol. Imidohydrin + 2 Mol. HCl bei 25° ; bei v_{64} betrug sie $\mu = 232,6$.

Die Leitfähigkeit der Salzsäure geht also von 370 auf 232,6 zurück, was zwar erhebliche, aber doch nur theilweise Salzbildung bedeutet. Dieser Werth blieb auch während dreier Tage fast constant: das salzaure Salz wird also nicht wie das Natriumsalz zu Glykolsäure und Ammoniak verseift, wie es sich ja auch nach Eschweiler durch Abdampfen auf dem Wasserbade in fester Form erhalten lässt.

Glykolamid verhält sich gegen Salzsäure fast indifferent:

Die Leitfähigkeit von 1 Mol. Glykolamid + 1 Mol. Salzsäure bei 25° betrug bei v_{32} : $\mu = 367,6$. Der Rückgang der Salzsäure beträgt also nur 2.4 Einheiten, die Salzbildung ist somit minimal. Nach dreitägigem Stehen war die Leitfähigkeit auf 342 zurückgegangen; wohl in Folge einer sehr langsamen Verseifung des Glykolamids.

Das Verhalten anderer echter Säureamide gegen Salzsäure in wässriger Lösung ist dem des Glykolamids ganz analog; nach den folgenden Versuchen ist der Leitfähigkeitsrückgang, also die Salzbildung, stets äusserst gering.

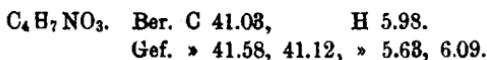
¹⁾ Inaugural-Dissertation, Jena, p. 19.

1 Mol. Säureamid + 1 Mol. Salzsäure bei v_{32} und 25° :

Acetamid + Salzsäure . . .	$\mu = 365.8$	HCl: $\mu = 370$	Rückgang: 4.2
Dimethylacetamid . . .	$\mu = 359.0$	» » = 366	» 7.0
Harnstoff	$\mu_1 = 355.0$	» » = 366	» 11.0
	$\mu_2 = 361.6$	» » = 372.8	» 11.2
Methylbarnstoff	$\mu_1 = 360$	» » = 372.8	» 12.8
	$\mu_2 = 361.5$	» » = 372.8	» 11.3
Tetramethylbarnstoff . . .	$\mu = 371.2$	» » = 370	» —
Benzolsulfamid	$\mu = 370.3$	» » = 372.8	• 2.5

Weitere Unterschiede zwischen Glykolamid und bimolekularem Glykolidimidohydrin sind folgende:

Glykolamid und Essigsäureanhydrid geben bei gelindem Erwärmen und nachherigem Verdunsten des unveränderten Essigsäureanhydrids ein krystallinisches Acetat vom Schmp. 92° und schwach saurer Reaction, das sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Essigsäuredämpfen zersetzt. Durch Abdampfen der rein wässrigen Lösung, rascher noch nach Zusatz von Salzsäure, zerstetzt sich die Substanz, wie das Sinken des Schmelzpunkts zeigte. Der Körper ist auch zufolge der Analyse ein acetyliertes Glykolamid: $C_4H_7NO_2 \cdot COCH_3$:



Von den beiden möglichen Formeln



ist die erste die wahrscheinlichere.

Glykolamid und Essigsäureanhydrid geben dagegen bei gleicher Behandlung hauptsächlich einen nichtkrystallisirenden Syrup und in geringer Menge einen weissen, amorphen, bei 250° noch nicht schmelzenden Körper. Der Syrup entwickelt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Essigsäure.

Von Acetylchlorid wird Glykolamid gelöst, das Imidohydrin bleibt dagegen selbst beim Erwärmen unverändert.

Glykolamid liefert, wie die meisten echten Säureamide, mit Brom in alkalischer Lösung ein am Stickstoff bromirtes Amid in Form einer Doppelverbindung mit Kaliumbromid, das aus Jodkalium Jod frei macht, aber nicht in reinem Zustand erhalten wurde. Bimolekulares Glykolamidohydrin giebt unter gleichen Bedingungen keine fassbare Substanz; man erhält fast reines Bromkalium.

Wird Glykolid mit Ammoniak öfters abgedunstet, so entsteht kein Imidohydrin. Nach den Angaben von Forchard¹⁾ erhält man

¹⁾ Annales de chim. et de phys. [6], 8, 221.

aus Glykolid durch Abdampfen mit Ammoniak Glykolamid. Ebenso wenig konnte man durch Erhitzen von Glykolid mit Ammoniumchlorid Glykolimidohydrin oder dessen Chlorhydrat gewinnen.

**Verhalten echter Säureamide gegen Natronlauge
(grossentheils nach Versuchen von Dr. Max Buchner).**

Die zu diesen Versuchen erforderliche, reine, kohlensäurefreie Natronlauge wurde nach Buchner's Angabe folgendermaassen bereitet:

Blankes metallisches Natrium wird in Würfelchen geschnitten und jedes Stück in weithalsigen Kölbchen in ein Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Aether, sodann noch zweimal in absoluten Aether getaucht, mit Filtrerpapier rasch abgetrocknet und sodann in die mit Leitfähigkeitswasser gefüllte Flasche geworfen, in welcher die Flüssigkeit durch einen starken Strom reinen Wasserstoffs (durch Natronlauge, Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, Pyrogallollösung und Wasser gewaschen), vermittelst eines bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Einleitungsrohres in lebhafter Bewegung gehalten wird, wodurch das gefährliche Adhärenz des Natriums an den Glaswandungen verhütet wird, oder wenigstens angeklebte Metalltheile rasch wieder losgelöst werden. Nach diesem Verfahren kann man in einer Stunde zwei Liter starker reiner Natronlauge bereiten.

Die Leitfähigkeit dieser Natronlauge betrug bei 25° und v_{64} :

$$\mu_1 = 212.7 \quad \mu_2 = 212.6$$

Carbonsäureamide + Natron.

Löste man in dieser Natronlauge molekulare Mengen von Säureamiden, so erhielt man bei 25° und v_{64} :

$$\text{Acetamid} + \text{Natron}: \mu = 200.9,$$

$$\text{Benzamid} + \text{Natron}: \mu = 198.6,$$

welche Zahlen, gleich denen der Natronlauge selbst, mit steigender Verdünnung nur wenig zunahmen und bei noch grösserer Verdünnung wegen des Kohlensäurefehlers sogar wieder zurückgingen. Der Rückgang der Leitfähigkeit des Natrons durch die Säureamide beträgt also nur reichlich 10 Einheiten und kann, so minimal er auch an sich schon ist, nur zum Theil durch Salzbildung bedingt sein; denn zum anderen Theil beruht er einfach auf physikalischer Änderung des Lösungsmittels durch den zugesetzten Stoff, da die Leitfähigkeit der Natronlauge schon durch Zusatz von einem Mol.-Gew. Pyridin, das doch mit Natronlauge kein Salz bildet, auf 208.5, also um 4 Einheiten, zurückging.

Erheblich grösser ist die Salzbildung zwischen Thiobenzamid und Natron:

Thiobenzamid + Natron bei v_{64} und 25°:

$$\mu_{64} = 155.0 \quad \mu_{1024} = 167.1,$$

doch tritt hierbei bald Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf, sodass die obigen Werthe unsicher sind und nur das eine sicher zeigen, dass Thiobenzamid erheblich saurer als Benzamid ist.

Trichloracetamid + Natron gibt fast momentan sehr kleine Werthe, also sehr starke Salzbildung. Dieselbe röhrt jedoch von der totalen Spaltung in trichloressigsaures Natrium und Ammoniak her, da die Zahlen sich fast genau additiv aus den Leitfähigkeitswerthen dieser beiden Componenten berechnen und bei wachsender Verdünnung entsprechend zunehmen:

v	64	128	256	512	1024
μ	75.45	80.45	86.28	98.71	102.10

Auch die chemische Untersuchung ergab dasselbe Resultat.

Sulfonsäureamide + Natron.

Sulfonsäureamide, die bekanntlich feste Alkalosalze geben, sind auch in wässriger Lösung stark salzbildend; die Stärke nimmt erwartungsgemäss bei halogenirten und nitrirten Amiden der Benzolreihe noch mehr zu, wie folgende Versuche zeigen, doch ist die Hydrolyse¹⁾ stets noch sehr gross.

Benzolsulfamid + Natron bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
μ	74.31	81.55	89.95	94.77	103.61
$\Delta 1024 - 32 = 29.3$					

Die drei isomeren Nitrobenzolsulfamide, die Hr. Prof. Limpricht freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, ergaben:

o-Nitrobenzolsulfamid + Natron bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
μ	68.00	65.90	73.31	77.20	83.80

m-Nitrobenzolsulfamid + Natron bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
μ	67.34	70.60	74.90	79.54	86.70

p-Nitrobenzolsulfamid + Natron bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
μ	66.61	69.90	74.20	78.50	83.14

Danach ist die Hydrolyse der Natriumsalze in der Orthoreihe am geringsten, in der Metareihe am grössten; Orthonitrobenzolsulfamid ist also als die stärkste und das Metanitrobenzolsulfamid als die schwächste Säure aufzufassen, während das Paraderivat in der Mitte steht.

¹⁾ Vergl. Duden, diese Berichte 33, 477 [1900]. Marckwald, diese Berichte 32, 3512.

2.4.6-Tribrombenzolsulfamid, aus Tribrombenzol durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure und Ueberführen der Säure in das Chlorid und Amid dargestellt, wurde nach dem Umkristallisiren aus Alkohol zunächst in wenig Natronlauge gerade gelöst, wobei das bei der Reaction stets als Nebenproduct gebildete Tribrombenzol zurückblieb und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Aus dem so gereinigten Tribrombenzolsulfamid erhielten wir durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit concentrirter Natronlauge das noch nicht dargestellte

Natriumsalz des Tribrombenzolsulfamids,
 $C_6H_2Br_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot Na$.

Es bildet lange faserige Krystalle, welche auch nach dem Abpressen auf Thon und Abwaschen mit Wasser stets alkalisch reagirten, was also nicht von anhaftender Natronlauge, sondern nur von der Hydrolyse des Salzes herrühren konnte. Die Analyse des im Exsiccator gewichtsconstant gewordenen Natriumsalzes ergab:

Ber. Na 5.54. Gef. Na 5.40.

Beim Uebergießen mit wenig Wasser wird das Salz unter Zurücklassung von etwas regenerirtem Amid nur partiell, von viel Wasser aber unter Lösung des Amids völlig aufgenommen. Es ergab die Leitfähigkeitsbestimmung:

Tribrombenzolsulfamid + 1 Mol. Natron bei 25°:
v 128 $\mu_1 = 67.7$ $\mu_2 = 68.6$

wodurch die erhebliche Hydrolyse sich schon aus dem Vergleich mit den entsprechenden Werthen der Alkalilösungen nitrirter Sulfamide ergiebt.

Dinitrobenzolsulfamid auf Salzbildung zu untersuchen, hatte deshalb keinen Zweck, weil sich dasselbe nach Willgerodt und Mohr¹⁾ mit Natronlauge zu Dinitrophenolnatrium zersetzt; ebenso scheiterten analoge Versuche mit Trinitrobenzolsulfamid schon daran, dass es trotz vieler Bemühungen nicht gelingen wollte, das Amid aus dem, nur in schlechter Ausbeute erhaltenen Trinitrobenzolsulfonchlorid durch Ammoniak zu erhalten. Hier traten zudem in alkalischen Lösungen die rothen Salze auf, welche bekanntlich aus allen symmetrischen Trinitrobenzolderivaten durch Bildung von Additionsprodukten an die Nitrogruppe hervorgehen.

Phtalimid und Natron oder auch festes Phtalimidkalium bildet bekanntlich beim Kochen der wässrigen Lösung äusserst leicht phtalaminsaures Salz²⁾. Entsprechend der Beobachtung, dass Phtal-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 34, 113 und 124.

²⁾ Landsberg, Ann. d. Chem. 215, 176.

imidkalium in wässriger Suspension anfangs alkalische Reaction besitzt, die aber bei gelindem Erwärmen — indem alles in Lösung geht — neutral wird, bestätigte auch die hier nicht wiedergegebene Leitfähigkeitsbestimmung Buchner's, dass aus Phtalimidkalium durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst rasch phtalaminsaures Salz erzeugt wird.

Auch Diacetamid wird durch Natron so rasch in Essigsäure und Acetamid gespalten, dass seine Salzbildung nicht studirt werden konnte.

Saccharin und Saccharinsalze.

Dass Saccharin, welches aus dem käuflichen Präparate durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Alkohol unter Beseitigung der zuerst ausgeschiedenen Portionen vom Schmp. 217° erhalten wurde, eine ausgesprochene Säure ist, war schon bekannt; doch ist die Affinitätskonstante derselben über Erwarten gross.

Leitfähigkeit des Saccharins bei 25°, $\mu_\infty = 353$.

v	160	320	640
μ	118.5	228.0	257.3
100 k	0.392	0.382	0.319
$K = 0.887$			

Saccharin ist also eine der stärksten organischen Säuren.

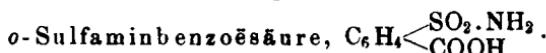
Saccharinnatrium

ist daher ein echtes Neutralsalz; gefunden wurde

Saccharin + Natron bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	69.5	72.0	74.3	76.5	78.55	80.50
$\Delta^{1024-32} = 11.0$						

Um zu constatiren, dass das Saccharin als solches direct salzbildend auftritt, wurde auch analog untersucht:



Dieselbe entsteht bekanntlich durch Oxydation von *o*-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung, oder auch rückwärts durch Erhitzen von Saccharin mit Natron; sie anhydrisirt sich erst bei 155° zu Saccharin. Gegen die Erwartung ist sie etwas schwächer als Saccharin, was wohl mit der von Vorländer aufgefundenen That sache zusammenhängt, dass Bildung von Ringen (speciell von Fünfringen) den sauren Charakter verstärkt.

o-Sulfaminbenzoësäure bei 25°:

v	160	320	640	1280
μ	153.3	193.0	234.4	272.3
100 k	0.209	0.206	0.205	0.204
$K = 0.206$				

Die isomere *p*-Sulfaminbenzoësäure ist noch schwächer.

p-Sulfaminbenzoësäure bei 25°:

v	160	320	640	1280
μ	64.4	67.9	116.7	149.1
100 k	0.0256	0.0261	0.0258	0.0233
		K = 0.0256.		

Dass in dieser Säure $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_3$, außer dem Carboxyl auch noch die Sulfamidgruppe salzbildend wirkt, ergiebt sich daraus, dass die Lösung von *p*-sulfaminbenzoësaurem Natrium mit einem weiteren Molekül Natron noch sehr stark reagirt; denn es wurde gefunden:

p-COONa. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_3$ bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	62.5	64.2	66.2	68.6	70.6	72.5

p-COONa. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{Na.OH}$ bei 25°:

v	32	64	128	—	—	—
μ	113.7	120.4	126.8	—	—	—

Da sich die Leitfähigkeit des letzteren Systems additiv zu $62.5 + 211 = 273$ berechnen würde, während sie tatsächlich 113 beträgt, und somit einen Rückgang der Leitfähigkeit der Natronlauge um 159 Einheiten aufweist, müssen viel Hydroxylionen des Natrons durch Bildung des Salzes COONa. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Na}$ verschwunden sein.

Dibenzolsulfonhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Benzolsulfochlorid und Hydrazinchlorhydrat in alkalischer Lösung hergestellt und durch Umkristallisiren aus Eisessig vom Schmp. 245° erhalten, löst sich ebenfalls in einem Mol.-Gew. Natron auf, giebt aber ebenfalls noch eine alkalisch reagirende Flüssigkeit.

Die Lösung von 1 Mol. Dibenzolsulfonhydrazin + 1 Mol. Natron verhält sich zu Folge der Leitfähigkeit wie die eines echten Salzes $v_{33} : \mu = 62.4$, wurde jedoch wegen ihrer Zersetzung unter Gasentwicklung nicht eingehender untersucht.

Benzoylbenzolsulfamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde zuerst von Gerhardt und Chiozza¹⁾ durch Erhitzen von freiem Benzolsulfamid mit Benzoylchlorid gewonnen, wobei man jedoch keine gute Ausbeute erhält; viel vortheilhafter und fast völlig glatt erhält man es durch gelindes Erwärmen von Benzolsulfamidsilber mit Benzoylchlorid in ätherischer Verdünnung, wobei die schwierige Reinigung von dem fast in allen Lösungsmitteln gleichlöslichen Benzolsulfamid wegfällt. Da der Körper auf eine etwas abgeänderte Weise hergestellt worden war, wurde er analysirt.



¹⁾ Jahresberichte d. Chemie 1856, 500.

Benzoylbenzolsulfamid ist zum Unterschiede von den monoacylirten Sulfamiden von schwach saurer Reaction, aber in Wasser so schwer löslich, dass von einer Bestimmung der Affinitätsconstanten abgesehen wurde. Das Natriumsalz des Benzoylbenzolsulfamids reagierte fast neutral und verhielt sich auch elektrisch wie ein Neutralsalz.

Benzoylbenzolsulfamid + 1 Natron bei 25°.

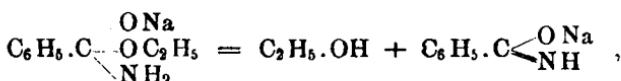
v	32	64	128	256	512	1024
μ	59.7	61.8	63.9	65.4	67.6	70.1
$\Delta^{1024-32} = 10.4$.						

Als ein stark negatives Säureamid der Fettreihe sollte schliesslich noch das Trichlormethylsulfonamid untersucht werden. Allein es gelang uns ebensowenig wie G. Mc. Gowan¹⁾, dasselbe aus Trichlormethylsulfonsäurechlorid und Ammoniak zu erhalten. Nebenbei sei auch bemerkt, dass das von diesem Autor als Trichlormethylsulfonanilid beschriebene Einwirkungsproduct von Anilin auf Trichlormethylsulfonchlorid sich durch seine Eigenschaften und durch Analyse als trichlormethylsulfonsaures Anilin erwies.

Versuche zur Darstellung von Isoamiden aus den Säureamiden sollen, als erfolglos, nur kurz angedeutet werden. Aus der alkalischen Lösung bezw. dem festen Natriumsalz des Dibrombenzolsulfamids, des Tribrombenzolsulfamids und auch aus den Salzen des Benzolsulfonanilids und Benzolsulfonnaphthylamids wurde selbst weit unter 0° durch Salzsäure oder Essigsäure stets sofort das ursprüngliche Amid vom richtigen Schmelzpunkt ausgefällt, ohne dass sich die labilen hydroxylhaltigen Formen selbst vorübergehend zu erkennen geben. Auch die unter Wasserausschluss vermittelst Natrium-Aethylat, bezw. -Methylat hergestellten Salze verhielten sich nicht anders. Nur Benzolsulfonnaphthylamid fiel beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung ölig aus, doch verhielt sich auch das echte Amid beim Verdunsten der ätherischen Lösung ähnlich, sodass in der ölichen Abscheidung kaum ein Hinweis auf die Existenz einer Isoform zu erblicken ist. Auch die Silbersalze der Amide und Sulfonamide regenerirten beim Zersetzen nicht nur mit Salzsäure, sondern auch mit Cyanwasserstoff oder Schwefelwasserstoff — selbst bei Ausschluss von Wasser — in absolut-ätherischer Suspension oder bei Eiuvirkung der getrockneten Gase auf die trocknen Silbersalze nur die ursprünglichen Amide. Eine Leitfähigkeitsbestimmung von Benzolsulfamidnatrium + 1 Mol.-Gew. Salzsäure gab sofort den Werth von Chlornatrium; somit konnte auch hier nicht vorübergehend die Existenz einer Isoform nachgewiesen werden. Resultatlos war endlich auch der Versuch, das Additions-

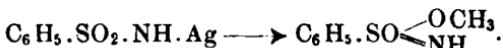
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 280.

product von Benzamid und Natriumäthylat durch Erhitzen folgendermaassen umzusetzen:



also hierdurch zum Isobenzamid bezw. zu dessen Natriumsalz zu gelangen; es trat stets totale Zersetzung ein.

Die Alkylierung der Silbersalze von Benzolsulfonsäureamiden hätte, entsprechend der Ueberführung des Benzamidsilbers in Benzimidooäther, zu analogen Sauerstoffäthern führen können:



Doch trat diese letztere Reaction niemals ein, obgleich die für ihre Bildung günstigen Bedingungen — niedere Temperatur und Wasser ausschluss — gewählt wurden. Es entstanden vielmehr stets die Stickstoffäther, also alkylirte Sulfamide, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$; die isomeren Sauerstoffäther konnten auch nicht in Spuren gefunden werden.

Benzolsulfamidsilber wird aus der Lösung des Amids in einem Mol.-Gew. Natronlauge durch Silbernitrat bekauntlich als weisser Niederschlag gefällt; es enthält jedoch, wie sich später herausstellte, leicht gewisse Mengen von freiem Sulfamid; es wurde daher zur Entfernung desselben mit Alkohol und Aether gewaschen und dann erst in trocknem Zustande mit Alkyljodiden behandelt. Die Einwirkung von Jodomethyl vollzieht sich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur; sie ergab jedoch, ausser etwas unverändertem Sulfamid, ein Oel, das sich wegen seiner Löslichkeit in Natronlauge, Wiederfällbarkeit durch Säure und grosse Beständigkeit als das nach Romburgh¹⁾ aus Benzolsulfonchlorid und Methylamin hergestellte Methylbenzolsulfamid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ erwies.

Analog erhält man durch Anwendung von Benzyljodid das leichter fassbare, weil krystallisirende Benzolsulfonbenzylamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$; die Reaction verläuft in absolut ätherischer Lösung ebenso glatt wie die Metbylierung. Nach Entfernung von etwas regenerirtem Benzolsulfamid, das zuerst auskrystallisiert, erhält man das Benzyllderivat aus Benzol in Krystalldrusen vom Schmp. 85° ; es gab sich durch seine Eigenschaften ebenfalls als Stickstoffäther zu erkennen und wurde als solcher dadurch sicher erwiesen, dass das aus Benzolsulfonchlorid und Benzylamin beim Erwärmen erhaltene Benzyllderivat denselben Schmp. 85° zeigte, den Hinsberg etwas höher, bei $87-88^\circ$, fand. Auch das Product aus Aethyljodid und Benzolsulfamidsilber war mit dem aus Benzolsulfonchlorid und Aethylamin dargestellten Benzolsulfonäthylamid vom Schmp. 52°

¹⁾ Rec. trav. chim. 8, 16.

identisch. Die so erhaltenen secundären Amide lieferten nach Hinsberg¹⁾, mit Jodalkyl und Natronlauge behandelt, die schon beschriebenen tertiären Amide $C_6H_5SO_3N \begin{smallmatrix} R \\ < \\ R \end{smallmatrix}$; z. B. lieferte Benzolsulfonbenzylamid mit Jodmethyl das Benzolsulfonmethylbenzylamid, $C_6H_5SO_3N \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ < \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, vom Schmp. 94°.

Wie oben erwähnt, wurde bei der Alkylierung von Benzolsulfamidsilber, namentlich, wenn dasselbe nicht nach obiger Angabe vorher gereinigt worden war, stets etwas regeneriertes Benzolsulfamid neben dem Alkylierungsproduct aufgefunden. Diese Beobachtung liess vermuten, dass dieses Benzolsulfamid nicht primär, sondern secundär aus dem nicht isolirten, vielleicht durch Wasser leicht verseifbaren Sauerstoffäther $C_6H_5SO \begin{smallmatrix} NH \\ < \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ gebildet sei. Deshalb wurde das auf obige Weise gereinigte Silbersalz bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit und auch von Aether nochmals mit Jodmethyl behandelt. Hierbei entstand jedoch, und zwar schon bei etwa 0° (unter 0° war selbst nach einigen Tagen keine Einwirkung zu constatiren), nur das ölige, sehr beständige Methylamid; ein Nebenproduct, das durch Wasser oder durch Säuren Benzolsulfamid regenerirt hätte, liess sich nicht nachweisen. Hierdurch ist festgestellt, dass sich bei der Alkylierung von Silbersalzen der Sulfonsäureamide nicht, wie bei der von Carbonsäureamiden, Sauerstoffäther bilden.

481. Richard Willstätter: Umwandlung von Tropidin in Tropin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 14. August 1901.)

Um die Synthese des Atropins zu einer vollständigen zu machen, blieb noch eine Aufgabe zu lösen: die Ueberführung von Tropidin in Tropin. Diese Reaction ist nunmehr durch die Umwandlung der ungesättigten Base in ψ -Tropin indirect verwirklicht worden; denn dieses Alkamin lässt sich, wie im vorigen Jahre gezeigt worden ist²⁾, in das geometrisch isomere Tropin überführen durch Oxydation zu Tropinon und Reduction des Ketons mit Hilfe von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 178.

²⁾ R. Willstätter und F. Iglauder, diese Berichte 33, 1170 [1900].