©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Untersuchung einiger Aminamide der Fettsäurereihe.

Von Prof. Dr. Ed. Linnemann.

Am Schlusse des zweiten Theiles der in den Annalen der Chemie und Pharmacie erschienenen Abhandlung „Über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" stellte ich die Muthmaßung auf: die zwischen den Aminbasen der Fettalkohole und den Amiden der Fettsäuren intermediären Verbindungen, als deren Prototyp das Äthylacetamid genommen werden könnte, möchten sich gegen wasserentziehende Mittel ähnlich wie die Amide der Fettsäuren verhalten und so Gelegenheit zur Synthese einer großen Reihe von Fettalkoholen abgeben.

Etwa drei Monate später sprach Herr A. W. Hofmann in seinem dritten Briefe „Über eine neue Reihe mit der Blausäure homologer Körper", welcher in der Sitzung vom 9. September 1867 durch Herrn M. Dumas der französischen Akademie vorgelegt wurde, dieselbe Vermuthung aus, und theilte gleichzeitig mit, daß es ihm zwar nicht gelungen sei, durch Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf fettsaure Monaminsalze ein der Vermuthung entsprechendes Resultat zu erzielen, daß er sich aber von den intermediären Amiden (Monaminamides) einen besseren Erfolg verspreche.

Trotzdem meine auf diesen Gegenstand bezüglichen Versuche zur Zeit der Bekanntwerdung obiger Angaben bereits ein ähnliches Resultat geliefert hatten, so sah ich mich doch veranlaßt, um eine genaue Kenntniß über das Verhalten erwähnter intermediärer Verbindungen zu erlangen, die Untersuchung fortzusetzen.

Die bemerkenswerthe Leichtigkeit, mit welcher aus den ameisensauren Aminsalzen „Formamide" erhalten werden, ließ mich namentlich eine Umwandlung dieser, in die zugehörigen, von A. Gautier in neuerer Zeit ausführlich untersuchten „Carbylamine" anstreben; als aber auch in dieser Beziehung das gewünschte Ziel nicht erreicht

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

werden konnte, und manche der von mir dargestellten Formamide mittlerweile von Gautier beschrieben wurden, hielt ich eine Zusammenstellung der gewonnenen Resultate für geboten.

Indem ich im Nachfolgenden das Resultat der mit ameisensaurem Methyl-, Äthyl-, Diäthyl- und Triäthylamin, respective mit Methyl-, Äthyl- und Diäthylformamid, so wie mit Äthylacetamid und mit Diacetamid ausgeführten vergleichenden Versuche mittheile, wird man einige theils früher gekannte, oder erst in neuester Zeit veröffentlichte Beobachtungen anderer Forscher bestätigt finden; für die Angaben der Herren E. T. Chapman und M. Smith, welche in ihrer Abhandlung „Über die Wirkung wasserentziehender Mittel auf organische Verbindungen" Seite 24—25 des Januarheftes des London, Edinburgh und Dublin Philosophical Magazine und Journal of science vom Jahre 1869 die Mittheilung machen, daß sowohl wasserfreie Phosphorsäure als auch Chlorzink die intermediären Formamide in die entsprechenden Carbylamine überführten, wird man dagegen in meinen Beobachtungen eine derartige Bestätigung nicht finden können.

Den bequemsten Ausgangspunkt zur Gewinnung der Formamide mußten die ameisensauren Salze der Monaminbasen abgeben, falls es gelingen würde, diesen Salzen Wasser zu entziehen, ohne sie mit stark wirkenden, bei Bildung von Wasser sauer oder alkalisch werdenden Reagentien zusammenbringen zu müssen. Ich versprach mir in dieser Beziehung viel von der durch M. Berend bekannt gewordenen Reaction zwischen ameisensaurem Amoniak und Harnstoff, wobei Formamid gebildet wird.

Die Beobachtung indessen, daß beim Abdampfen von ameisensaurem Ammoniak auf dem Wasserbade neben dem auskrystallisirenden Ammoniaksalze stets eine syrupartige Mutterlauge bleibt, welche nichts anderes als Formamid ist, eine Beobachtung, die ich wiederholt zu machen Gelegenheit hatte, veranlaßte mich, einfach die Wirkung der Wärme auf die ameisensaueren Monaminsalze zu versuchen. In der That erhält man schon bei wiederholtem Eindampfen einer wässerigen Lösung von ameisensaurem Methyl-, Äthyl- und Diäthylamin auf dem Wasserbade einen Syrup, der nicht krystallisirt und kein ameisensaures Salz, sondern ein Formamid ist. Die ameisensauren Salze dieser Basen erleiden also schon bei gelindem Erwärmen die erwünschte Zersetzung, welche jedenfalls eine vollständige wird, wenn man den erwähnten Syrup einer einmaligen Destillation unter-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wirft, wobei die letzten Mengen ameisensauren Salzes nach folgender Gleichung in ein Formamid übergehen:

$$\left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{H}_3\end{matrix}\right\}\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}.$$

Da nun diese Formamide in der Kälte von kohlensaurem Kali nicht angegriffen werden, so können sie aus ihrer concentrirten wässerigen Lösung (dem Destillate der auf dem Wasserbade verdampften wässerigen Lösung von ameisensaurem Salze) mit Leichtigkeit abgeschieden und mit demselben Mittel entwässert werden. Eine nicht zu weit fortgesetzte fractionirte Destillation liefert dann die Formamide in einem Zustande bemerkenswerther Reinheit.

Methylformamid. $\left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{CH}_3\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}.$

In erwähnter Weise dargestellt (das Methylformamid wird nur aus conc. wässeriger Lösung durch kohlensaures Kali abgeschieden und löst dann etwas Salz; man entwässert es deßhalb zweckmäßig in alkoholiger Auflösung und entfernt den Alkohol durch Destillation) ist das Methylformamid eine farblose, geruchlose, dickliche Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei + 19° C., verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur, zu 1·011 gefunden wurde, und welche unter einem Drucke von 0·140 Metre Quecksilber bei 190° C. siedet. Diese, mit schwach violett gesäumter Flamme brennende Flüssigkeit ist nach allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich, aber unlöslich in Äther. Die Analyse der Substanz ergab folgendes Resultat:

0·3190 Grm. Substanz lieferten 0·4735 Grm. CO_2 und
0·2100 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_2 =	24	40·67%	40·48%
H_5 =	5	8·47	8·70
O =	16		
N =	14		
	59		

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Methylformamid wird von concentrirtem wässerigem Kali schon bei gelinder Wärme unter heftiger Entwicklung von Methylamin und Bildung von ameisensaurem Kali zerlegt; dieselbe Zersetzung erleidet es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, und concentrirte englische Schwefelsäure zerlegt es unter stürmiger Entwicklung von Kohlenoxydgas, indem sich gemäß folgender Gleichung gleichzeitig schwefelsaures Methylamin bildet:

$$\left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{CH}_3\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N} + \left.\begin{matrix}\text{SO}_2\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2 = \text{CO} + \left.\begin{matrix}\text{SO}_2\\ (\text{NCH}_3.\text{H}_2).\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}_2.$$

In diesen drei Fällen wurde das gebildete Methylamin aufgefangen und in Verbindung mit Platinchlorid analysirt. Ebenso wurde das saure Destillat von der Einwirkung verdünnter Säure auf Methylformamid neutralisirt, die Säure in das Bleisalz übergeführt und eine Bleibestimmung genommen. Die Resultate stimmten mit den oben erwähnten Reactionen überein.

Im ersten Falle	lieferten 0·8020 Grm. Platinsalz	0·3325 Grm. Pt.
Im zweiten	1·4355	0·5955
Im dritten	1·5205	0·6315

und 0·6105 Grm. Bleisalz lieferten 0·6205 Grm. PbO SO_3.

Gefunden	Berechnet für Methylamin-platinchlorid
I. 41·45%	41·65%
II. 41·48	
III. 41·53	
	Berechnet für ameisensaures Blei
IV. 69·32% Pb.	69·59% Pb.

Beim Zusammenbringen von Methylformamid mit Phosphorsäureanhydrit findet eine sehr heftige Einwirkung statt, bei welcher sich kein flüssiges, flüchtiges Product bildet. Außer Kohlenoxyd konnte noch Blausäure unter den flüchtigen Producten entdeckt werden, aber kein Kohlenwasserstoff. Der Rückstand aber enthielt große Mengen von Methylamin, so daß also auch hier das Methylformamid vorwiegend in Kohlenoxyd und Methylamin gespalten wird.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Geschmolzenes, gröblich gepulvertes Chlorzink wirkt erst bei beginnendem Schmelzen auf Methylformamid ein, indem sich nur Spuren eines condensirbaren Productes entwickeln, sich aber ohne Unterlaß eine große Menge von Gas bildet. Dieses Gas bestand aus Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen zugleich; der Rückstand enthielt ein flüchtiges durch Kali abscheidbares Alkali, welches dem Gehalte seines salzsauren Platinchloridsalzes an Platin nach nichts anderes als Ammoniak war.

1·0645 Grm. Salz gaben 0·4655 Grm. Pt. oder 43·73% Pt., während Platinsalmiak 44·27% Pt. verlangt.

Die Zersetzungsproducte sind also hier: Ammoniak, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe.

Äthylformamid. $\left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{C}_2\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}.$

In angegebener Weise aus reinem, nach W. Hofmann dargestelltem Äthylamin und Ameisensäure gewonnen, stellt das Äthylformamid eine farblose, dickliche, fast geruchlose, mit leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit dar, welche bei + 21° C. ein spec. Gewicht von 0·952 besitzt, und deren Siedepunkt bei 196—197° C. liegt. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Äther nach allen Verhältnissen. Aus den wässerigen Lösungen wird es leicht durch kohlensaures Kali abgeschieden. Ein Festwerden des Äthylformamides konnte selbst bei —30° C. nicht beobachtet werden, sondern nur eine Verdickung der Flüssigkeit. Mit concentrirter rauchender Salzsäure vermischt es sich unter starker Erhitzung zu einer syrupartigen Masse, die erst nach 12 Stunden mit Platinchlorid einen Niederschlag erzeugt und erst alsdann freie Ameisensäure enthält.

Die Analyse des Äthylformamides gab folgendes, mit der Rechnung übereinstimmendes Resultat:

0·2800 Grm. gaben 0·5040 Grm. CO_2 und 0·2425 Grm. H_2O.

C_3	= 36	49·31%	49·09%
H_7	= 7	9·59	9·62
N	= 14		
O	= 16		
	73		

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Von concentrirter Kalilösung wird diese Verbindung in der Kälte nur sehr langsam, in der Siedhitze aber rasch vollständig in Äthylamin und Ameisensäure gespalten. Das aus dem so gewonnenen Äthylamin dargestellte Platindoppelsalz hinterließ beim Glühen folgende Mengen von Platin

0·3790 Grm. Salz gaben 0·1485 Grm. Pt. entsprechend 39·18% Pt., während 39·28% Pt. sich berechnen.

Auch Natriumamalgam zersetzt wässeriges Äthylformamid nicht anders als freies Alkali für sich. Das gewonnene Alkali, welches möglicherweise Methyläthyl- oder Propylamin hätte sein können, erwies sich als reines Äthylamin, wie nachfolgende Platinbestimmung des aus diesem Alkali dargestellten Doppelsalzes zeigt:

0·8515 Grm. Salz gaben 0.3330 Grm. Pt. entsprechend 39.10% Pt.

Phosphorsäureanhydrit wirkt ebenso heftig und in ähnlicher Weise auf Äthylformamid ein, wie auf Methylformamid. Dabei tritt zwar ein höchst widerlicher, an Carbylamine erinnernder Geruch auf, aber es ließ sich in dem sehr spärlichen, wässerigen Destillate, welches durch stärkeres Erhitzen des Rückstandes nach Verlauf der ersten Reaction erhalten wurde, Äthylcarbylamin mit Sicherheit nicht nachweisen oder abscheiden. Die Hauptmenge des Äthylformamids wird unter Bräunung und theilweiser Verkohlung in Ammoniak und gasförmige Producte zerlegt.

Geschmolzenes und dann gepulvertes Chlorzink wirkt auch auf das Äthylformamid erst bei beginnendem Schmelzen ein. Obwohl auch hier ein an die Carbylamine erinnernder Geruch beobachtet wird, so tritt doch keine Spur eines flüchtigen, condensirbaren Productes auf, selbst wenn man die reichlich sich entwickelnden Gase, gut gekühlt, noch durch ein Kältegemisch leitet. Das sich bildende Gas wird theilweise von Brom absorbirt, während der nicht absorbirbare Rest alle Eigenschaften des Kohlenoxydgases besitzt. Die erhaltene Bromverbindung erwies sich als nahezu reines Äthylenbromid. Das im Rückstande aufgefundene Alkali aber war Ammoniak, wie aus folgender Platinbestimmung des dargestellten Platinsalmiaks hervorgeht.

0·276 Grm. Salz hinterließ 0·1200 Grm. Pt. entsprechend 43·48% Pt., während 44·27% Pt. gefordert werden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Zersetzung des Äthylformamides unter dem Einflusse des schmelzenden Chlorzinkes erfolgt demnach nach beistehender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CHO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = CO + C_2H_4 + NH_3$$

Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet das Äthylformamid bei anhaltendem Sieden.

Der Umstand, daß hierbei das Destillat einen wahrhaft furchtbaren Geruch annimmt und im höchsten Grade Kopfweh hervorruft, ließ mich anfangs vermuthen, daß das Äthylformamid unter diesen Umständen durch die lange Einwirkung der Wärme ein Molecül Wasser verliere und in Äethylcarbylamin überginge. Die nähere Untersuchung konnte diese Vermuthung indessen nicht bestätigen. Bei diesen Versuchen, die ich zu wiederholten Malen, und mit beträchtlichen Mengen Substanz anstellte, wurde das Äthylformamid stets lange Zeit — einmal gegen sechs Wochen — in einem sehr langsamen, regelmäßigen Sieden derart erhalten, daß die übergehenden Dämpfe eine Temperatur von 60—70° C. zeigten. Die Vorlage war so gewählt, daß das Destillat einer möglichst geringen Verdunstung ausgesetzt war. Die Kühlung der Dämpfe war gut und ausreichend, und hinter der Vorlage war das Ganze mit Wasser abgesperrt, um entweichende Gase aufsammeln zu können. Während dem langen Sieden der Flüssigkeit findet eine nicht unbeträchtliche Verkohlung statt, und es konnten, als alles Flüssige überdestillirt war, folgende Producte unterschieden werden: 1. Kohlenoxydgas. 2. Eine alkalische flüchtige Flüssigkeit im Destillate und im vorgelegten Wasser. 3. Eine krystallisirte Substanz, welche sich im Kühler ansetzte und auch im Destillate vorhanden war, aus welchem sie, bei wiederholter, sehr langsamer Destillation abdunstet und sich im Kühlrohre ansetzt. 4. Eine äußerst heftig riechende Substanz im Destillate. 5. Unzersetztes Äthylformamid im Destillate.

Das Alkali im vorgelegten Wasser mit Salzsäure neutralisirt und in das Platinsalz übergeführt, ergab einen Glührückstand im Verhältnisse des Äthylamins:

0·5701 Grm. Salz ergab 0·2225 Grm. Pt. = 39·02% Pt., und berechnet sind 39·28% Pt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Alkali im Destillate, durch Destillation desselben als das Flüchtigste, schon aus dem Wasserbade Abdestillirende gewonnen, erwies sich gleichfalls als Äthylamin. Es konnte aus seiner Salzsäureverbindung vollkommen rein, als zwischen 18—20° C. siedend erhalten werden. Bei Analyse des Platinsalzes wurden folgende Zahlen erlangt: 0·8050 Grm. Salz gaben 0·3145 Grm. Pt., entsprechend 39·06%.

Die krystallisirte Substanz konnte nach dem Abtrocknen zwischen Papier als vollkommen geruchlose, weiße Masse erhalten werden. Sie zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufbrausen und Ausstoßung eines alkalischen Dampfes. Sie braust mit Säuren auf und scheidet mit Kali ein flüssiges, flüchtiges Alkali ab, welches abgehoben, mit Salzsäure neutralisirt mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag von der Form des Äthylplatinchlorid gab. Die Krystalle gaben in wässeriger Lösung mit Chlorbarium einen weißen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Säuren aufbraust. Diese qualitativen Versuche lassen die krystallisirte Substanz als kohlensaures Äthylamin erscheinen. Analysen konnten wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Die heftig riechende Substanz, welche sowohl auf Zusatz von Säuren, als auch bei wiederholter Destillation zerstört wird, konnte nicht isolirt werden. Sie kann ebensowohl Äthylcarbylamin, als auch blausaures Äthylamin sein. Die Menge ist äußerst gering.

Bei der Zersetzung, welche das Äthylformamid durch anhaltendes Sieden erleidet, findet also vorherrschend, in Übereinstimmung mit den früheren Versuchen, statt einer Spaltung in Wasser und Carbylamin, eine Zersetzung zu Kohlenoxyd und Äthylamin statt.

Diaethylformamid. $\left.\begin{matrix} CH\Theta \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Wie das Äthylformamid aus reinem Diäthylamin und Ameisensäure dargestellt, ist es eine farb- und geruchlose, dickliche Flüssigkeit, welche bei —20° C. nicht fest wird, bei 175—178° C. siedet, und bei + 19° C. ein spec. Gewicht von 0·908 zeigt. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Wasser. Aus letzterer Lösung wird es als eine leichte Schichte durch kohlensaures Kali abgeschieden, enthält aber anfangs fast noch die Hälfte Wasser gelöst.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Analyse ergab bei zwei verschiedenen Darstellungen nachfolgende Resultate:

I. 0·3305 Grm. gaben 0·7215 Grm. CO_2 und 0·3240 Grm. H_2O.
II. 0·1520 0·3290 CO_2 0·1530 H_2O.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	= 60	59·40%	59·53	59·02
H_{11}	= 11	10·88	10·89	11·18
N	= 14			
O	= 16			
	101.			

Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien bildet sich rasch Ameisensäure und Diäthylamin. Das aus der gewonnenen Base dargestellte Platindoppelsalz enthielt, insofern 0·6100 Grm. Salz 0·2130 Grm. Pt. hinterließen, 34·91% Pt., während Diäthylamin 35·39% Pt. verlangt.

Gegen schmelzendes Chlorzink verhält sich das Diäthylformamid ganz wie Äethylformamid. Es wurden nur Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} und Ammoniak im Rückstande erhalten.

Es gelang nicht das „ameisensaure Triäthylamin" durch Erhitzen oder Destilliren zum Zerfallen in Äthylalkohol und Diäthylformamid zu veranlassen. Es zersetzt sich vielmehr dabei stets unter Bräunung und Aufbrausen theilweise nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 . \text{H}\\ \text{CHO}\end{matrix}\right\}\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\,\text{N}.$$

Schon aus diesem Grunde konnte das ameisensaure Triäthylamin, wie es beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung als Syrup erhalten wurde, welcher Chlorcalcium und Pottasche löst und somit nicht vollständig wasserfrei erhalten werden kann, durch fract. Destillation nicht rein erhalten werden. Es ging allmälig bis gegen 200° C. über.

Interessant ist das Verhalten gegen schmelzendes Chlorzink. Das ameisensauere Triäthylamin wird dabei nach folgender Gleichung zerlegt:

$$\left.\begin{matrix}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}\\ \text{CHO}\end{matrix}\right\}\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 + \left.\begin{matrix}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Als 1 Thl. ameisensaures Triäthylamin, 5 Thl. geschmolzenes Chlorzink und 10 Thl. Sand bis zum Aufhören des Schäumens erhitzt wurden, konnte aus dem Rückstande ein bei 57—65° C. siedendes Alkali durch Kali abgeschieden werden, dessen Platindoppelsalz Platin im Verhältnisse wie Diäthylaminplatinchlorid enthielt.

1·454 Grm. gaben 0·5045 Grm. Pt., entsprechend 35·38% Pt., während 35·39% Pt. erlangt werden.

Das entweichende Gas war ein Gemenge von Kohlenoxyd und Äthylen, welches letztere an Brom gebunden eine Flüssigkeit vom Siedepunkt des Äthylenbromides lieferte. Ein flüssiges Zersetzungsproduct wurde nicht erhalten.

Auch das Verhalten des Äthylacetamid gegen schmelzendes Chlorzink schließt sich der erwähnten Umsetzung der Formamide an. Dieses Aminamid, welches nach bekannten Methoden als eine bei 203—204° C. siedende Flüssigkeit erhalten worden, zerfällt, ohne Acetonitril zu liefern, in Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak, welches im Rückstande bleibt.

Nachdem die Reaction des Chlorzinkes auf primäre Amide bekannt war, blieb nur übrig schließlich noch das Verhalten eines secundären Amides festzustellen.

Das Diacetamid, welches ich zu diesem Versuche in Anwendung brachte, war theils durch Einwirkung von Acetonitril auf Essigsäure, theils durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit auf Acetamid dargestellt.

Durch 8—10stündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetonitril und Essigsäure auf 230—250° C. und durch nachherige fractionirte Destillation wurde das Diacetamid als eine bei 215° C. siedende, leicht erstarrende, nicht zerfließige, geruchlose Masse erhalten, welche bei 59—60° C. schmilzt.

Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetamid und Essigsäureanhydrit auf 250° C war nach 6 Stunden Diacetamid gemäß folgender Gleichung gebildet:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{C_2H_3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5O}\\ \mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

Durch fractionirte Destillation des Productes wurde ein 215° bis 217° C. siedendes und bei 77—79° C. schmelzendes Diacetamid

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

erhalten, welches indessen, nach dem Lösen in Äther und Behandeln mit Chlorwasserstoffgas, wobei sich etwas salzsaures Acetamid bildete, und nach der Entfernung dieses und des Äthers, als bei 55° C. schmelzend, und bei 212—214° C. siedend, erhalten wurde.

Erhitzt man das Diacetamid mit Chlorzink, wobei sich keine Spur von Gas entwickelt, so zerfällt es nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C_2H_3O} \\ \mathrm{C_2H_3O} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{N} = \mathrm{C_2H_3.N} + \left.\begin{matrix} \mathrm{C_2H_3O} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{O},$$

wobei das Destillat aus Acetonitril, Essigsäure und Salzsäure besteht, während etwas Essigsäure im Rückstande bleibt.

Durch neutralisiren und sättigen des Destillates mit kohlensaurem Kali konnte das Acetonitril leicht rein abgeschieden werden.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß sich die zwischen den Aminbasen und den Amiden intermediären Verbindungen gegen wasserentziehende Mittel nicht nach Art der Amide verhalten, sondern daß nur letztere oder Diamide Substanzen von dem Character der Nitrile liefern.

Ob indessen aus den intermediären Formamiden bei der nahen Beziehung, welche Gautier zwischen diesen und den Carbylaminen nachgewiesen hat, unter gar keiner Bedingung durch Wasserentziehung die mit den Nitrilen isomeren Carbylamine gebildet werden können, das ist eine Frage, die zur Zeit wohl noch nicht bestimmt verneint werden darf; unter den von mir beschriebenen Bedingungen aber findet diese Umwandlung nicht statt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Linnemann Eduard

Artikel/Article: Untersuchung einiger Aminamide der Fettsäurereihe. 44-54