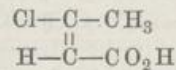


Chlor- und Bromcrotonsäuren. Bildung und Isomerien: siehe S. 179 ff. Die β -Chlorcrotonsäure (3-Chlor-2-Butensäure), Sm.-P. 94°, entsteht durch Addition von Chlorwasserstoff zu Tetrolsäure und muss nach *Wislicenus*, da durch Addition an die dreifache Kohlenstoffbindung nur ein Gebilde mit doppelter Bindung entstehen kann, welches die addirten Atome in plansymmetrischer Stellung enthält, die Configuration:



besitzen (wobei die β -Stellung des Chlors leicht beweisbar ist). Da durch Ersetzung des Chlors gegen Wasserstoff feste Crotonsäure entsteht, so folgt daraus die S. 176 gegebene Configuration der letzteren. Die stereoisomere β -Chlorisocrotonsäure entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester und Behandeln des Products mit Wasser. Sm.-P. 59°.

VII. Säurederivate.

Uebersicht

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Alkohol	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OH}$	Essigsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$	Natriumäthylat	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ONa}$	Natriumacetat
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$	} Aethyläther	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$	Essigsäureäthyl- ester
oder $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} > \text{O} \end{array}$	Essigsäureanhy- drid
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	Aethylchlorid	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Cl}$	Acetylchlorid
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$	Mercaptan	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SH}$	Thioessigsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	Aethylamin	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}_2$	Acetamid

Diese Derivate entstehen nach theilweise vollkommen analogen Bildungsweisen wie die entsprechenden Alkoholabkömmlinge, sind aber von ihnen charakteristisch verschieden durch ihre geringere Beständigkeit gegen verseifende Mittel (s. u.).

Eine weitere Anzahl von Derivaten sind den Säuren eigenthümlich:

$\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{NHR}$	Amid- Imid- } chloride	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)$	Amidine
$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{NR}$		$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{Cl}$	Chloridoxime
$\text{CH}_3-\text{CS}-\text{NH}_2$	Thiamide	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$	Hydroxamsäuren
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})\text{OH}$	Imidohydrate	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$	Amidoxime
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})\text{SR}$	Imidothioverb.		

(R bedeutet ein Alkoholradical oder z. B. die analoge Gruppe C_6H_5 , Phenyl [s. arom. Vbdgn.]

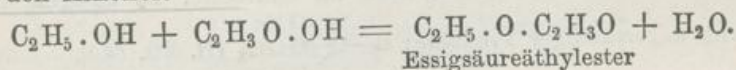
Auch sie sind alle durch leichte Verseifbarkeit charakterisirt.

A. Ester der Fettsäuren.

Durch Ersetzung des typischen Wasserstoffs gegen ein Alkoholradical leiten sich von den Fettsäuren Ester ab, die in ihren Eigenschaften den Estern der Mineralsäuren vollkommen analog sind und auch nach analogen Methoden entstehen.

Da sie den Salzen der Säuren entsprechen, so werden sie oft analog bezeichnet, z. B. Essigsäureäthylester = „Aethylacetat“.

Bildungsweisen. 1) Durch *directe* Einwirkung der Säure auf den Alkohol:

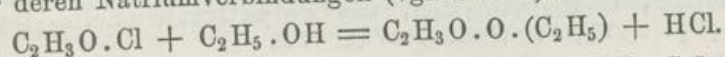


Nur wenige Säuren setzen sich mit Alkohol ohne weiteres im Sinne dieser Gleichung in beträchtlichem Maasse um, analog dem für die Mineralsäuren Seite 108 Dargelegten.

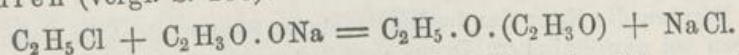
Zur Darstellung der Ester hat man daher eine Rückwärtsverseifung schon gebildeten Esters zu vermeiden (s. S. 108). Man leitet z. B. Salzsäuregas in das erwärmte Gemisch von Alkohol und Säure ein, oder behandelt dasselbe mit wenig Salzsäuregas (1 bis 3 Proc., vgl. B. 28, 3252, 3201) oder Schwefelsäure. Desgleichen erhält man Ester direct aus den Säurenitrilen durch Einleiten von Salzsäure in deren erwärmte alkoholische Lösung.

Die Grenze der Esterbildung entspricht dem *Guldberg-Waage'schen* Gesetz der Massenwirkung (*Berthelot, Menshutkin*).

2) Durch Einwirkung der *Säurechloride* auf die *Alkohole* oder deren Natriumverbindungen (vgl. S. 108):



3) Durch Einwirkung der *Halogenalkyle* auf die *Salze* der Säuren (vergl. S. 108):



Desgleichen erhält man Ester durch Erhitzen der fettsauren Salze mit alkylschwefelsauren Salzen.

Eigenschaften. Die Ester der einbasischen Fettsäuren sind meist unzersetzt flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, welche nur bei geringer Kohlenstoffatomzahl in Wasser löslich sind

(Essigäther 1 : 14). Durch Erhitzen, meist Ueberhitzen, mit Wasser wie durch *Kochen mit Alkalien* oder *Säuren* werden die Ester wieder in ihre Componenten *verseift* (auch durch AlCl_3).

Häufig genügt zur Verseifung Vermischen des Esters mit alkoholischem Alkali oder längeres Stehen desselben mit Wasser.

Die Säureester sind sehr reactionsfähige Körper, indem sie leicht die Gruppe (OR) gegen eine andere Gruppe austauschen; so geben sie beispielsweise mit Ammoniak die Säureamide (S. 189). Phosphorpentachlorid spaltet in die Chloride des Alkohols und der Säure, indem der Hydroxylsauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgetauscht wird.

Viele Ester werden wegen ihres angenehmen Aromas als Fruchtäther, Fruchtessenzen, fabrikmässig dargestellt.

Natriummethylat vermag sich an Säureester zu addiren unter

Bildung unbeständiger Producte: $\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OR} \end{matrix}$ (B. 20, 646).

Gewisse Säureester zeigen mit einander doppelten Austausch, derart, dass sie die Alkoholradicale auswechseln (B. 23, R. 468; 26, 1493).

Ameisensäureäthylester, $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Siedepunkt 55° . Dient zur Fabrikation von künstlichem Rum oder Arrak.

Essigsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Essigäther, Siedepunkt 75° , wird als Medicament innerlich verwendet.

Essigsäureamylester, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OC}_5\text{H}_{11}$, Siedepunkt 148° . Seine alkoholische Lösung bildet den Birnenäther.

Buttersäureäthylester bildet den Ananasäther.

Isovaleriansäureisomylester, Siedepunkt 196° , findet als Aepfelöl, Aepfeläther, Verwendung.

Palmitinsäurecetyler, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$, **Cerotinsäurecetyler**, $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2(\text{C}_{27}\text{H}_{55})$, und **Palmitinsäuremelissylester**, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{61})$: s. Wachsorten (S. 172).

Monochloressigsäureäthylester, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, Siedepunkt 145° .

Werden die Ester der hochmolecularen Säuren nicht im Vacuum, sondern bei gewöhnlichem Druck destillirt, so zerfallen sie in Olefine (s. S. 57) und Fettsäuren.

Isomerien. *Alle Ester* der verschiedenen einwerthigen gesättigten Alkohole und Säuren, falls nur ihre Kohlenstoffatome eine *gleiche* Summe ergeben, sind *isomer*. Z. B. ist Buttersäure-

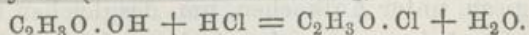
methylester isomer sowohl mit Propionsäureäthylester, als auch mit Essigsäurepropyl- und Ameisensäurebutylester. Ausserdem sind *alle Ester isomer* mit den *einbasischen Säuren*, welche gleich viele Kohlenstoffatome enthalten; z. B. die obigen Ester isomer mit der Valeriansäure (Metamerie, s. S. 102).

Weitere Isomerien kommen hinzu, wenn das eine Mal der Alkohol, das andere Mal die Säure ungesättigt ist; z. B. sind isomer Allylpropionat und Propylacrylat.

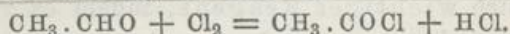
B. Chloride der Säureradicale.

Unter den Halogenverbindungen der Säureradicale sind diejenigen des Chlors, „Säurechloride“ oder „-chloranhydride“, die wichtigsten.

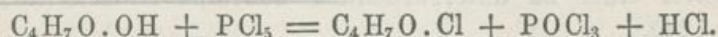
Bildung. 1) Aus der Säure und Chlorwasserstoff mittelst Phosphorsäureanhydrid (nur theoretisch wichtig):



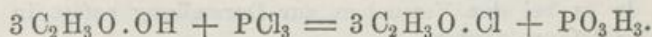
2) Durch Einwirkung von Chlor auf die Aldehyde (desgl.):



3) Durch Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Säuren oder ihre Salze:



Man trennt das Säurechlorid vom gebildeten Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation. Bei der Essigsäure verwendet man zweckmässig Phosphortrichlorid, welches man mit der freien Säure auf dem Wasserbade erwärmt:

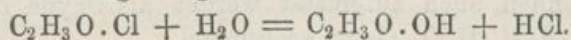


Man kann auch Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren einwirken lassen; bei Ueberschuss der letzteren entstehen Säureanhydride (S. 187).

4) Einige Säurebromide entstehen aus Bromderivaten der Olefine durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; z. B. $CBr_2=CH_2$ liefert Bromacetylbromid, $CH_2Br-COBr$.

5) Aus $COCl_2$ (Phosgen) und Zinkalkyl (s. S. 159).

Eigenschaften. Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillirbar sind und sich mit Wasser, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, rückwärts zersetzen in die zugehörige Säure und Salzsäure:



Mit Alkohol und Alkoholaten setzen sie sich um zu Estern (s. S. 183), mit den Salzen der Säuren zu Anhydriden, mit Ammoniak zu Amidem. Durch Natriumamalgam werden sie zu Aldehyden und Alkoholen reducirt. Mit Zinkalkyl geben sie je nach den Versuchsbedingungen Ketone oder tertiäre Alkohole.

Durch Behandeln mit Cyansilber entstehen die *Cyanide der Säureradicale* (z. B. aus Acetylchlorid das **Acetylcyanid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$), welche für die Synthese von Ketonsäuren (s. d.) wichtig sind, indem sie durch concentrirte Salzsäure wie die Cyanide der Alkoholradicale unter Umwandlung von $-\text{CN}$ in $-\text{CO} \cdot \text{OH}$ verseift werden. (Verdünnte Salzsäure hingegen spaltet wieder in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff.)

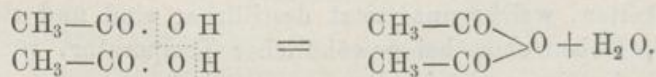
Acetylchlorid (Aethanoylchlorid), $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$. Leicht bewegliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 55° und dem specif. Gew. 1,13 bei 0° . Setzt sich mit Wasser energisch, unter Aufkochen, um, desgleichen unter explosionsartigen Erscheinungen mit starkem Ammoniak. Ist ein ausserordentlich wichtiges Reagens, indem es zur Ueberführung von Alkoholen und primären und secundären Aminen in ihre Essigsäurederivate dient und so häufig über den chemischen Charakter einer zu untersuchenden Substanz Aufschluss giebt (s. S. 124).

Die dem Acetylchlorid homologen Verbindungen **Propionylchlorid**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$, **Butyrylchlorid**, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COCl}$, **Isovalerylchlorid**, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COCl}$, **Palmitylchlorid**, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COCl}$, u. a. existiren, desgleichen z. B. **Acetylbromid** (Siedepunkt 81°) und **Acetyljodid**. Hingegen ist das Chlorid der Ameisensäure ($\text{H} \cdot \text{COCl}$) unbekannt, da es bei den Versuchen zur Darstellung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt.

Chloride substituirtter Säuren sind **Monochloracetylchlorid**, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COCl}$ (S.-P. 106°), und **Lactylchlorid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COCl}$.

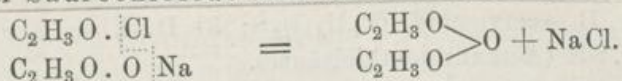
C. Säureanhydride.

Den einbasischen fetten Säuren entsprechen Anhydride, welche sich aus zwei Molecülen durch Abspaltung eines Molecüls Wasser ableiten, z. B.:



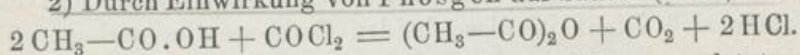
Sie können auch aufgefasst werden als Oxyde der Säureradicale, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} = \text{Acetyloxyd}$.

Darstellung. 1) Sie entstehen aus den Säuren meist nicht durch directe Wasserentziehung, wohl aber z. B. durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkalisalze der Säuren:

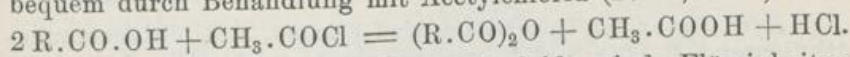


1^a) Durch directe Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren, wobei zunächst Säurechloride entstehen (s. S. 185).

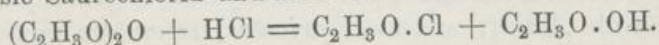
2) Durch Einwirkung von Phosgen auf Säuren (B. 17, 1286):



2^a) Die Anhydride höherer Säuren entstehen aus letzteren bequem durch Behandlung mit Acetylchlorid (B. 10, 1881):



Eigenschaften. Die Säureanhydride sind Flüssigkeiten oder, falls hochmolecular, feste Körper von neutraler Reaction, die sich in Alkohol und Aether lösen. In Wasser sind sie unlöslich und zersetzen sich damit allmählich zu Säurehydraten. Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen die Säureester, bei Einwirkung von Ammoniak die Amide. Mit Chlorwasserstoffgas geben sie Säurechlorid und freie Säure:



Essigsäureanhydrid (Aethansäureanhydrid), $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$, ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,073 bei 20°. S.-P. 137°. Es ist wie Acetylchlorid ein sehr wichtiges Reagens, indem es Alkohole sowie primäre und secundäre Ammoniakderivate in Acetylverbindungen überführt.

Gemischte Anhydride, welche zwei verschiedene Säureradicale enthalten (*Gerhardt, Williamson*), z. B. $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_5\text{H}_9\text{O} \end{array} \right\} \text{O}$, scheinen nach neueren Untersuchungen (B. 28, R. 1009) nicht zu existiren.

Hingegen kennt man Hyperoxyde der Säureradicale, z. B. **Acetylhyperoxyd**, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_2$, eine dicke, in Wasser unlösliche, stark oxydierend wirkende, beim Erwärmen explodirende Flüssigkeit, welche aus Essigsäureanhydrid durch Baryumsuperoxyd entsteht.

D. Thiosäuren und Thioanhydride.

Wie bei den Alkoholen und ihren Aethern ist auch bei den Säuren und ihren Anhydriden Sauerstoff ersetzbar gegen Schwefel.

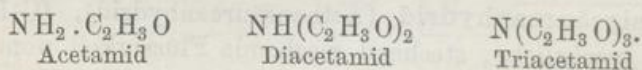
Es sind so theoretisch möglich: 1) Thiosäuren (Thiolsäuren), z. B. Thiocetsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$, und Isomere derselben (Thion-säuren), z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{OH}$ (seither unbekannt); 2) Thioanhydride, z. B. Acetylsulfid, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}$; 3) Dithiosäuren, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$ (Aethanthionthiolsäure).

Die Thiocetsäure (Aethanthiolsäure), *Thioessigsäure*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SH}$, ist eine farblose, unter 100° siedende Flüssigkeit, welche nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riecht und mit Wasser sich leicht in diese beiden Componenten zerlegt. Sie entsteht aus Essigsäure durch Phosphorpentasulfid. Die anderen Thioverbindungen sind leicht in analoger Weise verseifbar.

Auch Ester der Thiocetsäure sind bekannt, z. B. Thiocetsäure-äthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, welcher aus Acetylchlorid und Natrium-mercaptid entsteht; es sind unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die leicht wieder zu Säure und Mercaptan verseift werden.

E. Säureamide.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs im Ammoniak gegen Säureradicale, d. i. Ersetzung des Säurehydroxyls gegen Amid etc., entstehen die *Amide*, und zwar *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* Amide, je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome:

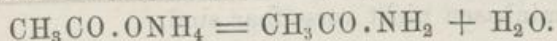


Die wichtigsten unter diesen, die primären Amide, sind meist feste, krystallinische Körper, die in Wasser anfänglich löslich, bei höherem Kohlenstoffatomgehalte unlöslich, aber in Alkohol und Aether löslich sind. Sie destilliren unzersetzt, nöthigenfalls im Vacuum. *Von den Aminen sind sie charakteristisch unterschieden durch ihre leichte Verseifbarkeit.* Sie zerfallen beim Ueberhitzen mit Wasser, wie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in ihre Componenten: Säure und Ammoniak.

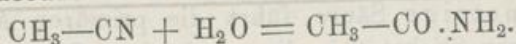
Alkylirte Säureamide sind Verbindungen, welche sich vom Ammoniak durch gleichzeitigen Eintritt von Alkohol- und Säureradicalen ableiten, z. B. Aethylacetamid = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, Dimethylacetamid, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$.

Solche Verbindungen sind als Säureabkömmlinge der Amine aufzufassen; z. B. ist das Aethylacetamid gleich Acetyläthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$.

Bildungsweisen. 1) Aus Ammoniaksalzen der Fettsäuren durch trockene Destillation oder besser durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen auf 230° (*Hofmann*, B. 15, 977), z. B.:

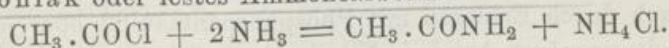


2) Aus den Cyaniden der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholradicale durch Addition von Wasser:

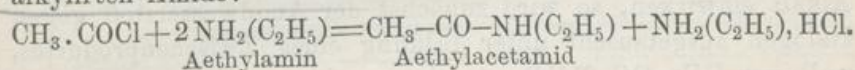


Diese Wasseraufnahme wird häufig durch Lösen des Nitrils in concentrirter Schwefelsäure, oder Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, oder Schütteln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte erreicht; auch durch Wasserstoffsperoxyd.

3) Durch Einwirkung der Säurechloride auf (wässriges) Ammoniak oder festes Ammoncarbonat:

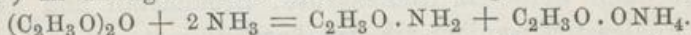


Bei Anwendung von Aminen statt Ammoniak entstehen die alkylirten Amide:

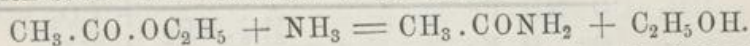


Das Amin wird hierbei der Reaction durch Salzbildung zur Hälfte entzogen, was durch Zusatz trockener Soda vermieden wird.

3^a) In analoger Weise durch Verwendung der Säureanhydride:



4) Durch Erhitzen der Säureester mit Ammoniak, zuweilen schon beim Schütteln in der Kälte:

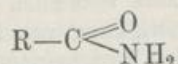


5) Die secundären und tertiären Amide entstehen durch Erhitzen der Säuren resp. Säureanhydride mit ihren Nitrilen.

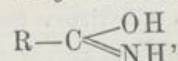
Verhalten. 1) Die Säureamide sind, obschon Derivate des Ammoniaks, kaum basisch; der stark positive Charakter der Ammoniakwasserstoffatome ist also durch den Eintritt des negativen Säureradicals aufgehoben. Immerhin vermögen die primären Amide noch mit einigen Säuren unbeständige additionelle Verbindungen zu bilden, z. B. „salzsaures Acetamid“, welche indessen meist schon durch Wasser zerlegt werden. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe gegen einzelne Metalle, zumal Quecksilber, auch Natrium (vgl. B. 23, 3037, 28, 2353) ersetzt werden. In den entstehenden Verbindungen, z. B. $(\text{CH}_3.\text{CONH})_2\text{Hg}$, Quecksilberacetamid, spielen sie daher die Rolle von schwachen Säuren.

Da diese Nitrile durch Verseifung in diejenigen Säuren übergehen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als die verwendeten Säureamide, so ist durch obige Reaction ein successiver Abbau der höheren Säuren ermöglicht (S. 161 u. 154). Derselbe ist bei den normalen Säuren C_{14} bis C_1 ausgeführt worden und ein weiterer Beweis für deren normale Constitution.

Constitution. Die Eigenschaften und Bildungsweisen der Amide weisen ihnen die Constitutionsformel

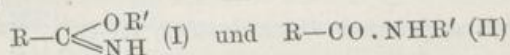


zu. Ausser dieser Formel ist jedoch noch die folgende denkbar:



zu deren Gunsten in neuerer Zeit einzelne Gründe geltend gemacht werden (B. 23, 103; 25, 1435). Letztere Formel kann durch Wanderung des einen Wasserstoffatoms leicht in erstere übergehen; die meisten Reactionen lassen sich daher nach beiden Formeln fast gleich gut erklären.

Anders liegen die Verhältnisse bei den alkylirten Amiden. Die Verbindungen



sind structurisomer. Ein Uebergang derselben in einander könnte nur durch Ablösung des Alkyls R' vom Sauerstoff oder vom Stickstoff vor sich gehen, welche Ablösung indess erfahrungsgemäss nicht erfolgt. Die Verbindungen (I) sind daher wesentlich verschieden von jenen des Typus (II). Die ersteren werden als „Imidoäther“ auf S. 192 besprochen. Weiteres s. bei Acetessigester, „Tautomerie“.

Der „o. N.“ (S. 27) der Säureamide wird durch Anhängen von „amid“ an den Namen des Kohlenwasserstoffes gebildet.

Formamid (Methanamid), $HCO.NH_2$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die gegen 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei raschem Erhitzen in Kohlenoxyd und Ammoniak zerfällt. Liefert mit Phosphorpentoxyd Blausäure.

Vereinigt sich mit Chloral molecular zum sog. „Chloralamid“, welches zu Desinficirungs- und Conservirungszwecken sowie als Hypnoticum verwendet wird.

Acetamid (Aethanamid), $C_2H_5O.NH_2$, bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Sm.-P. 82° , S.-P. 222° .

Acetbromamid, $C_2H_5O.NHBr$. Weisse, rechtwinklige Tafeln.

Diacetamid, $(C_2H_5O)_2NH$, entsteht durch Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid. Weisse Masse. Sm.-P. 78° , S.-P. 223° .

Triacetamid, $(C_2H_3O)_3N$, siehe B. 23, 2394.

Die hohen Siedepunkte der Amide sind bemerkenswerth; sie stehen in auffallendem Gegensatze zu den niedrigen Siedepunkten der gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Amine.

Den Säureamiden analog leiten sich von den Säuren durch Austausch des Hydroxyls gegen den Hydrazinrest, $-NH.NH_2$, die Säurehydrazide (s. bei Phenylhydrazin und B. 29, 779), mittelst des Radicals der Stickwasserstoffsäure, N_3 , die Säureazide (s. Benzazid), ab (*Curtius*). Die Hydrazide entstehen z. B. aus den Säureestern (oder -Chloriden) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat, $N_2H_4.H_2O$; sie haben amid- und zugleich hydrazinartige Eigenschaften, und gehen durch salpetrige Säure in die Azide über.

Imidoäther. Die den alkylirten Säureamiden isomeren Imidoäther, $R-C \begin{smallmatrix} \swarrow NH \\ \searrow OR \end{smallmatrix}$ (*Klein und Pinner*), leiten sich ab von den Imidohydraten der Säuren, z. B. von $CH_3-C \begin{smallmatrix} \swarrow NH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ (Acetimidohydrat), hypothetischen, in freier Form nicht bekannten Isomeren der einfachen Amide (S. 191). Die Imidoäther entstehen durch Vereinigung eines Nitrils mit einem Alkohol unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure, vereinzelt auch durch Alkylierung von Säureamiden, und sind zum Theil unzersetzt siedende Flüssigkeiten, zum Theil aber nur in Form von Salzen bekannt.

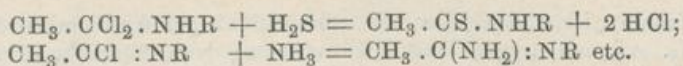
Theoretisch sind ferner *Diamidoäther*, $R-C \begin{smallmatrix} \swarrow (NH_2)_2 \\ \searrow OR \end{smallmatrix}$, und *Amidoäther*, $R-C \begin{smallmatrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow (OR)_2 \end{smallmatrix}$, denkbar und vereinzelt bekannt (B. 28, 60).

F. Amidchloride und Imidchloride.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf primäre Amide entstehen durch Austausch von Sauerstoff gegen Chlor zunächst die sogenannten *Amidchloride*, z. B. $CH_3-CCl_2.NH_2$, Acetamidchlorid: äusserst leicht zersetzliche Verbindungen, welche mit Wasser wieder rückwärts zerfallen in Amid und Salzsäure, und sehr leicht Salzsäure verlieren unter Bildung von *Imidchloriden*, z. B. $CH_3-CCl:NH$, Acetimidchlorid. Auch diese Imidchloride sind in der Regel sehr leicht zersetzbar und regeneriren mit Wasser wieder die Säureamide und Salzsäure. Durch Erhitzen zerfallen sie in Nitril und Salzsäure.

Auch die alkylirten Amide (S. 188) bilden die Amidchloride: z. B. $CH_3.CO.NH.C_2H_5$ giebt $CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5$, Aethylacetamidchlorid; $CH_3-CO.NR_2$ giebt $CH_3-CCl_2.NR_2$; wenn in diesen noch Amidwasserstoff enthalten ist, gehen sie leicht in Imidchloride, z. B. $CH_3.CCl:N.C_2H_5$, Aethylacetimidchlorid, über.

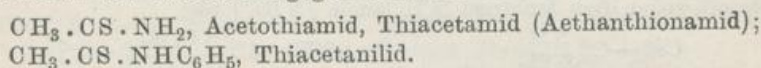
Das Chlor in diesen Verbindungen ist sehr reactionsfähig; es kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wie von Ammoniak oder Aminen ausgetauscht werden gegen Schwefel oder einen Ammoniak-(Amin-)rest unter Bildung von *Thiamiden* und *Amidinen*, z. B.:



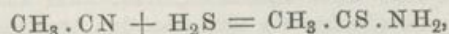
Die meisten der bekannten Amid- und Imidchloride (*O. Wallach* 1875) enthalten aromatische Radicale R, z. B. = C₆H₅, Phenyl. Das Gleiche gilt auch von den folgenden Körperclassen.

G. Thiamide und Imidothioäther.

Thiamide sind Verbindungen, welche sich von den Amid- durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel ableiten, z. B.:



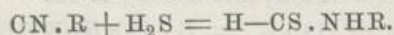
Es sind meist schön krystallisirende Verbindungen. Sie entstehen durch Addition von Schwefelwasserstoff zu den Nitrilen:



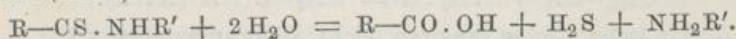
desgleichen durch Behandeln der Säureamide mit Phosphorpentasulfid, welches den Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt, ferner aus den Amid- etc. -chloriden (s. o.) durch Schwefelwasserstoff, sodann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf die Amidine (s. S. 195).

Es giebt wieder sowohl einfache wie alkylierte Thiamide.

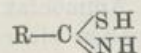
Die alkylierten Thiamide der Ameisensäure entstehen auch durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Isonitrile:



Beim Erhitzen zerfallen die Thiamide R—CS·NH₂ unter Bildung von Nitril und Schwefelwasserstoff. Durch Alkalien etc. werden alle Thiamide leicht verseift unter Bildung der zugehörigen Säure, Ammoniak (Amin) und Schwefelwasserstoff:

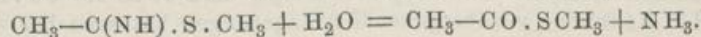


Sie haben einen etwas mehr säureähnlichen Charakter als die Amide, so dass sie vielfach in Alkali löslich sind und Metallderivate liefern. Aehnlich wie bei den Amid- (S. 191) wird daher auch eine Constitution

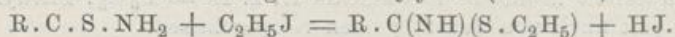


in Betracht gezogen (s. u., und S. 233, „Tautomerie“).

Von einer solchen hypothetischen „Pseudoform“ des Acetothiamids, CH₃—C(NH)(SH), welche man Acetimidthiohydrat oder Isothiacetamid nennen könnte, leiten sich eine Reihe von Verbindungen, die *Imidothioäther*, durch Ersetzung des Sulphydrylwasserstoffatoms (und eventuell auch des Imidwasserstoffs) gegen Alkoholradicale ab, z. B. CH₃—C(NH)(S·CH₃), Acetimidthiomethyl. Sie zerfallen durch Salzsäure unter Bildung von Estern der Thioessigsäure:

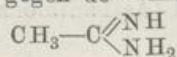


Diese Imidothioäther, die schwefelhaltigen Analoga der Imidoäther (s. o.), entstehen durch Einwirkung von Thioalkoholen auf Nitrile bei Gegenwart gasförmiger Salzsäure (*Pinner*), und aus den Thiamiden durch Einwirkung von Alkyljodid (*Wallach*, *Bernthsen*):

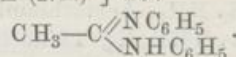


H. Amidine.

Amidine oder Amimide leiten sich von den Säureamiden, $R \cdot CO \cdot NH_2$, $R \cdot CO \cdot NHR'$ und $R \cdot CO \cdot NR'_2$, durch Austausch von Sauerstoff gegen den Imidrest NH [auch $(NR)''$] ab:



Acetamidin (Aethanamidin)

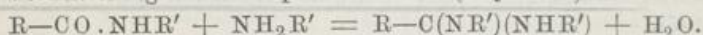


Aethenyldiphenylamidin

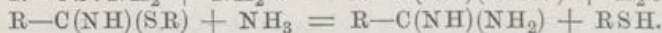
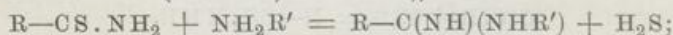
Die Amidine sind wohl charakterisirte, zum Theil krystallisirte Basen. Jedoch unterscheiden sie sich von den Aminen durch die allen Säurederivaten eigene leichte Verseifbarkeit.

Theoretisch mögliche „Orthoamide“, $R \cdot C(NH_2)_3$, sind unbekannt.

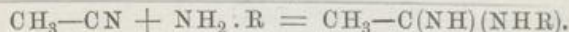
Bildung. 1) Aus den Säureamiden durch Erhitzen mit Aminen unter Vermittelung von Phosphortrichlorid (*Hofmann*):



2) Aus den Imidchloriden (s. S. 192), Thiamiden und Isothiamiden durch Behandeln mit Ammoniak oder primären oder secundären Aminen (*Wallach*; *Bernthsen*), z. B.:



3) Aus den Nitrilen durch Erhitzen mit salzsaurem Amin, falls dies primär oder secundär ist (*Bernthsen*):



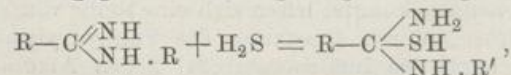
Aromatische Amine reagiren leicht, Chlorammonium nicht.

4) Aus Imidoäthern durch Aminbasen oder Ammoniak.

Verhalten. 1) Sie zerfallen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak, resp. Amin und Säure (s. o.); beim Kochen mit Wasser in Säureamid und Ammoniak resp. Amin.

2) In trockener Form spalten sie sich beim Erhitzen leicht in Ammoniak (Amin) und Säurenitril, so lange das Imidwasserstoffatom noch nicht gegen Alkoholradical ersetzt ist.

3) Durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff entstehen Thiamide. Der Zersetzung geht eine Anlagerung des Reagens voraus:



worauf das entstehende Additionsproduct in zweierlei Richtungen zerfällt, nämlich 1) in $R \cdot CS \cdot NH_2$ und NH_2R' und 2) in $R \cdot CS \cdot NHR'$ und NH_3 . Aehnliche vorübergehende Anlagerungen hat man bei vielen

verwandten Reactionen, z. B. auch bei der Umsetzung der Imidchloride zu Säureamiden anzunehmen.

4) Mit Schwefelkohlenstoff liefern die Amidine gleichfalls Thiamide, und nebenher entsteht Rhodanwasserstoff oder ein Senföl (s. d.).

Die meisten dargestellten Thiamide gehören der aromatischen Reihe an. Siehe Ann. 184, 129; 192, 1; B. 12, 1061.

Ueber „Tautomerie“ bei Amidinen s. B. 28, 2362.

I. Hydroxylaminderivate der Säuren.

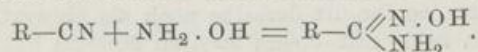
So wie das Ammoniak, so lassen sich auch das Hydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, bezw. dessen Reste in Säuren einführen. So entsprechen den Imidchloriden die *Oximchloride*, $\text{R}-\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{Cl}$, den Imidhydraten die *Hydroximsäuren*, $\text{R}-\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{OH}$, den Amidinen die *Amidoxime*, $\text{R}-\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{NH}_2$.

Die Hydroximsäuren oder *Hydroxamsäuren*, z. B. **Aethylhydroxamsäure**, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})(\text{OH})$ (Krystalle, Sm.-P. 59⁰), entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureamide unter Ammoniakaustritt. Krystallinische Verbindungen sauren Charakters, deren complicirtere Repräsentanten interessante Isomeriefälle aufweisen, vergl. B. 24, 3447; 25, 433; 27, 1254, 2193; A. 161, 347 ff.; 281, 169.

Von Chloridoximen, welche als Chloride der Hydroxamsäuren erscheinen, kennt man z. B. das

Formylchloridoxim, $\text{HC}(\text{NOH})\text{Cl}$, welches aus Knallquecksilber mit kalter Salzsäure entsteht, B. 27, 2816. Nadeln, zersetzlich, in Aether löslich, leicht flüchtig, mit Salzsäure leicht Hydroxylaminchlorhydrat bildend und wieder in knallsaures Salz überführbar. Andere Chloridoxime entstehen durch Chloriren der Aldoxime.

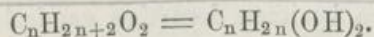
Amidoxime erscheinen nach Bildung und Eigenschaften als Amidine, in welchen ein Imid-Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen aus Nitrilen durch Addition von Hydroxylamin:



Isuret (Methanamidoxim), *Methenylamidoxim*, $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{N} \cdot \text{OH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$, ein Isomeres des Harnstoffs, entsteht aus Blausäure und Hydroxylamin. S. Tiemann, B. 17, 129 ff.; Lossen, B. 17, 1587.

VIII. Mehrwerthige Alkohole.

A. Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.



Die zweiwerthigen Alkohole unterscheiden sich von den einwerthigen in derselben Weise, wie die zweiwerthigen Basen von