gen Reihe bilden Säuren, das andere Basen, wie Kali, Natron etc. In derselben Weise kann also auch der Typus Ammoniak eine Reihe darstellen, an deren positivem Ende Methylamin, Aethylamin erscheinen, während das andere durch Säuren gebildet wird.

Gerhardt ist der Meinung, dass, wenn Wurtz diese sauren Körper nicht dem Ammoniaktypus unterordnet, derselbe sich vielleicht zu sehr von der Existenz der Amidsäure leiten lasse, mit welchen man die neuen Amide von Gerhardt und Chiozza leicht verwechseln kann. Wie Wurtz leitet auch Gerhardt die Amidsäure vom Wassertypus ab, und findet darin gerade eine Bestätigung seiner Theorie der parallelen Reihen, weil sie die negativen Glieder darstellen, welche dem Ammoniumoxydhydrate entsprechen, während Hofmann's Basen, wie z. B. das Teträthylammoniumoxydhydrat, die positiven Glieder derselben Reihe sind. (*Compt. rend. T. 37. — Chem.-pharm. Centrbl. 1853. No. 45.*) B.

Theorie der Amide; von Ad. Wurtz.

In den jetzt am meisten üblichen Formeln der Aequivalente ausgedrückt, kann man die einbasischen Säuren von je 2 Moleculen Wasser als Typus ableiten. Die beiden Sauerstoffatome des Wassers nehmen also eine besondere Stelle in der Gruppe von Elementen der Säuren ein, sie dürfen daher nicht mit den Sauerstoffatomen zusammengeworfen werden, welche die complexe Gruppe, die ein Wasserstoffatom vertreten soll, oder wirklich vertritt, enthält. Man drückt dieses durch die Schreibart aus. Die Essigsäure ist nach solcher Vorstellung:

Die Entstehung der Amide von einbasischen Säuren erklärt sich nun sehr leicht. 2 Molecule Wasserstoff vom Ammoniak nehmen die 2 Molecule Sauerstoff, welche rechts von der Klammer stehen, und diesen Platz nimmt dann das Residuum $\text{NH}^3 - \text{O}^2 = \text{NH}$ ein.

Ein Amid ist also nichts anderes, als Wasser, worin der Sauerstoff des Typus Wasser durch das Residuum NH ersetzt ist, indem 1 Molecul Ammoniak 2 Aeq. Wasserstoff verlor. Diese Substitution ändert demnach die allgemeine Formel der Verbindung nicht ab, wie folgende Uebersicht lehrt.

Untersuche man nun die Entstehung der zweibasischen Säuren. Die zweibasischen Säuren lassen sich nach Gerhardt aus 2 Moleculen Wasser ableiten. In den gewöhnlichen Formeln muss man zu 2 binären Gruppen des Moleculs Wasser (das in 2 Aeq. besteht) seine Zuflucht nehmen. Man kann dann annehmen, dass in jeder Gruppe ein Aeq. Wasserstoff durch eine säurebildende Gruppe ersetzt werden kann, so dass eine zweibasische Säure aus zwei mit einander verkuppelten einbasischen Moleculen zusammengesetzt erscheint. Die Constitution der Oxalsäure z. B. würde hiernach sein:

Die Amide der Oxalsäure bilden sich nun bekanntlich, indem 1 oder 2 Molecule Ammoniak mitwirken und 4 oder 2 Molecule Wasser austreten. Nach dem Principe Wurtz's kann man die Reaction durch folgende Formeln darstellen:

Die Bernsteinsäure, als eine andere zweibasische Säure, kann als aus 2 einbasischen Gruppen $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2$ bestehend angesehen werden.

Bringt man die Säure dann unter solche Bedingungen, dass 2 Aeq. Ammoniak auf diese Säure einwirken können, so bekommt man, indem 4 Aeq. Wasser austreten müssen, das Disuccinamid. Leitet man dagegen die Bedingungen so, dass nur 1 Aeq. Ammoniak einwirken kann, und dass ebenfalls 4 Aeq. Wasser austreten, so reicht der Wasserstoff des Ammoniaks nicht mehr zur Bildung dieser Wassermenge aus, das Molecul Ammoniak verliert unter dieser Bedingung nur 2 Aeq. Wasserstoff, mit dem sich die 2 basischen Aequivalente Wasserstoff der beiden

Bernsteinsäuregruppen vereinigen. So erhält man dann das Succinimid Laurent's und Gerhardt's, welches F. d'Arcet unpassend Bisuccinamid nannte. Die folgenden Formeln drücken die Constitution dieser Amide aus:

Um noch ein Beispiel zu geben, wählt Wurtz hier noch die Amide der Kohlensäure. Da sie zweibasisch ist, und ihr Molecul daher durch 2 Aeq. Wasser ausgedrückt werden muss, so hat man:

Bei der geringen Anzahl der Amide dreibasischer Säuren wählt Wurtz hier die Anilide der Citronensäure Pebal's, um ein Beispiel zu geben, wie sich deren Constitution nach obigen Principien darstellen lässt. Man substituirt für Wasserstoff in NH der vorstehenden Formeln das Phenyl C^{12}H^5 , so hat man:

Aus diesen Formeln leiten sich leicht die beiden folgenden Körper ab, nämlich die zweibasische Citromonanilsäure, die durch Elimination von 2 Moleculen Wasser entsteht, und die einbasische Citromonanilsäure, gebildet unter Elimination von 4 Moleculen Wasser.

Die im Vorstehenden gegebenen Entwicklungen passen besonders auf die gewöhnlichsten Fälle, in denen Amide entstehen, d. h. auf die Wirkung, die das Ammoniak selbst ausübt, oder, wenn man will, auf die Einwirkung der Hitze auf ein Ammoniaksalz. Es lassen sich aber auch nach Wurtz andere Bildungsweisen von Amidon so erklären, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

1) Reagirt Ammoniak auf einen Aether, z. B. auf den Essigäther, so nimmt das Ammoniak die 2 Molecule Sauerstoff, die sich ausserhalb der Gruppe befinden, auf; es bilden sich 2 Molecule Wasser, die nun durch Wechselerzersetzung auf die beiden Aethergruppen wirken, so dass ein Amid und ein Alkohol entstehen muss. Die Zersetzung hat demnach 2 Phasen, die durch folgende Gleichung dargestellt sind:

2) Wenn Ammoniak auf das Chlorid einer sauerstoffhaltigen Gruppe von Elementen einwirkt, so trennen sich 2 Molecule Wasserstoff von Ammoniak, das eine bildet mit dem Chlor Salzsäure, die austritt, das andere vertritt das Chlor und das Residuum $\text{NH}^3 - \text{H}^2 = \text{NH}$, verbindet sich nur mit der durch Substitution modificirten binären Gruppe:

3) Wenn der Cyansäureäther $\text{C}^2\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}^2 \\ \text{C}^4\text{H}^5 \end{array} \right\}$ auf eine wasserfreie oder wasserhaltige Säure einwirkt, z. B. auf wasserfreie Essigsäure, so verbindet sich der Kohlenstoff des Aethers mit dem Sauerstoffe der Säure, es bildet sich Kohlensäure, und das Residuum $\text{N}(\text{C}^4\text{H}^5)$ des Aethers überträgt sich als Ganzes auf die beiden Gruppen der Essigsäure:

Hieraus lassen sich die sauren Eigenschaften gewisser Amide ohne Weiteres erklären. Dass die Oxaminsäure eine Säure sein muss, und zwar eine einbasische Säure, folgt daraus, dass sie als Ganzes eine der beiden einbasischen Gruppen der Oxalsäure einschliesst. Auch folgt daraus, dass die Amide, die man jetzt als neutrale betrachtet und keinen Sauerstoff ausserhalb der Gruppen enthalten, unter gewissen Bedingungen den basischen Wasserstoff der primitiven Gruppen der Säuren selbst, oder den Wasserstoff des Residuums NH nicht nur gegen eine andere organische Gruppe, sondern auch gegen ein Metall vertauschen können.

In einem späteren Artikel begegnet Wurtz den Einwürfen, welche in der Abhandlung der Amide von Gerhardts ihm gemacht werden. Er hebt darin hervor, dass seine Formeln nicht mit den Formeln der Residua Gerhardts identisch sein, sondern wirklich als Molecularformeln gelten sollten. Gerade die Tendenz der Stabilität eines Typus, die sich durch so viele Beispiele in der Chemie nachweisen lässt, spricht in den Substitutions-Erscheinungen für Wurtz's Meinung. Denn man sieht zu häufig einen Typus verschiedenen Erschütterungen seines Moleculs widerstehen. So bildet die Salpetersäure z. B. mit der Benzoësäure die Nitrobenzoësäure, die offenbar den Typus der ursprünglichen Säure noch hat. Schwefelwasserstoff verwandelt sie in Benzaminsäure:

Wurtz hält es ferner für nothwendig, dem Typus einen Umfang stabiler Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade zuzuschreiben, und für einen Irrthum, wenn man denselben nur durch mechanische und in Hinsicht der Eigenschaften einflusslose Ursachen bedingt ansieht. Die Eigenschaften der Körper erscheinen ihm mehr als eine Function des Typus.

Es versteht sich leicht, dass die Eigenschaften einer Verbindung, besonders wenn die des Typus selbst nicht sehr hervortreten, sich sehr bedeutend durch die Substitution abändern müssen. So kann das Wasser als Typus der Oxyde eben sowohl sehr starke Basen als Säuren darstellen, je nachdem sehr stark positive oder negative Elemente den Wasserstoff desselben vertreten.

Alle diese Fälle aber schliessen die nicht aus, in welchen der Einfluss des Typus bemerkbar wird. Um dieses deutlich zu machen, wählt Wurtz das folgende Beispiel, worin zwei Körper verglichen werden, die dieselben Elemente in derselben Anzahl enthalten: Harnstoff und Carbamid enthalten nach Wurtz dieselben Molecule und dieselben Gruppen, haben aber verschiedene Eigenschaften, die Wurtz daraus erklärt, dass der Harnstoff ein Ammoniak und das Carbamid ein Amid ist, wie folgt:

Aehnliche Verhältnisse existiren nach Wurtz zwischen den Körpern, die man Hydramide genannt hat und den Alkaloiden, in welche sich diese Körper so leicht umwandeln lassen. (*Compt. rend. T. 37. — Chem.-pharm. Centrbl. 1853. No. 43.*) B.

Verbindung des Schwefeläthyls und Schwefelmethyls mit Chloriden.

Man nimmt im Allgemeinen an, dass das Mercaptan (C^4H^5S, HS) ein Alkohol ist, dessen ganzer Sauerstoffgehalt ersetzt ist durch Schwefel, und dass das Schwefeläthyl (C^4H^5S) sich zum Mercaptan verhält, wie der gewöhnliche Aether zum Alkohol.

Da Alkohol und Aether mit gewissen Chlormetallen krystallinische Verbindungen bilden, so suchte Loir analoge Verbindungen mit dem Mercaptan und Schwefeläthyl und Schwefelmethyl hervorzubringen.

I. Verbindung des Schwefeläthyls mit Quecksilberchlorid ($C^4H^5S, HgCl$).

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid einige Tropfen Schwefeläthyl oder seine weingeistige oder ätherische Lösung, oder auch das Wasser, womit man diesen Aether wäscht, so schlagen sich beim Umrühren zahlreiche feine durch einander geschlungene Krystallnadeln nieder.

Ist das Verhältniss des Schwefeläthyls zu gross, so bildet sich ein klebriger weisser Niederschlag, welcher sich, in Berührung mit einer neuen Sublimatlösung, in Nadeln verwandelt.

Diese Nadeln werden durch Filtration getrennt, mit kaltem Wasser und mit Alkohol gewaschen, und dann zwischen Papier getrocknet. Man löst sie hierauf in siedendem Alkohol, filtrirt die Lösung, und erhält so durch Abkühlung schöne lange Krystallnadeln.

Eigenschaften. Die erhaltene Verbindung krystallisirt sehr leicht in schönen farblosen Nadeln, welche das Licht stark brechen. Sie verbreitet einen sehr unangenehmen Geruch, und ist schwerer als Wasser. Im Wasserbade oder im Oelbade erhitzt, fängt sie bei 82° an zu schmelzen, und ist bei 90° vollständig zerschmolzen: es ist dann eine farblose, durchscheinende Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu Krystallnadeln erstarrt, die sich von verschiedenen Mittelpuncten aus ringsum strahlenförmig ausbreiten. Bis zu 410° im Oelbade erhitzt, beginnt sie