

Das mit $1\frac{1}{2}$ H₂O krystallisirende Salz wird erst bei 150° wasserfrei, beginnt aber schon bei dieser Temperatur sich ein wenig zu zersetzen (Wasser gefunden 13.66, berechnet 12.69 pCt.).

Ich gedenke später, wenn ich noch mehr Imidoäther nach dieser Richtung hin untersucht haben werde, auf die beschriebenen beiden Verbindungen zurückzukommen.

464. A. Pinner: Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Amidine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Die verschiedenartigen und eigenthümlichen Resultate, welche ich beim Erwärmen der verschiedenen Amidine mit Essigsäureanhydrid erhalten habe, erheischen behufs Aufklärung der überraschenden Reactionen die Wirkung anderer Säureanhydride auf die Amidine zu studiren. Ich habe jetzt diese Reaction auszuführen begonnen und möchte heute die ersten gewonnenen Resultate mittheilen. Jedoch muss ich vorausschicken, dass ich bis jetzt nur Benzoylchlorid, nicht Benzoösäureanhydrid, habe einwirken lassen und dass es wohl möglich ist, dass das Säureanhydrid in anderer Weise wirkt wie das Säurechlorid.

Salzsaures Benzamidin wurde mit 2 Mol. Benzoylchlorid übergossen und im Oelbade langsam erwärmt. Erst bei etwa 120—125° beginnen aus der mit dem Kolben verbundenen langen Röhre geringe Salzsäuredämpfe sich zu entwickeln, aber schon bei etwa 135° tritt plötzlich eine so energische Reaction ein, dass die ganze Masse in das lebhafteste Sieden geräth und ein Theil der Substanz sich verflüchtigt. In kurzer Zeit ist diese heftige Reaction beendet. Ich habe das Erhitzen der Masse im Oelbade auf 146° so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr sich entwickelten; und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse mit ganz verdünntem Alkohol ausgekocht, wobei in untergeordneter Menge eine schwer in Alkohol lösliche, bei 231° ohne jegliche Zersetzung schmelzende Substanz zurückblieb. Die erhaltene Lösung schied beim Erkalten grosse Mengen von Krystallen ab und wurde, um die aus dem überschüssigen Benzoylchlorid entstandene Benzoösäure zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht, filtrirt und die Krystalle in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirten lange, dünne, seidenglänzende, sehr stark

sich verfilzende Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und bei 150° schmelzen.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist verhältnissmässig unbedeutend; in weit grösserer Menge erhält man aus der Mutterlauge dieser Krystalle durch Eindampfen und nachheriges Abkühlen, ebenso aber auch beim Eindampfen des oben erwähnten, schwach alkalischen Filtrates eine Substanz, welche in grossen, dicken, seideglänzenden Prismen krystallisirt, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich ist und bei 230° unter Zersetzung schmilzt.

Die bei 231° unzersetzt schmelzende Substanz erwies sich durch alle ihre Eigenschaften (Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Schmelzpunkt, Sublimirbarkeit und endlich durch ihre Analyse) als das bekannte Kyaphenin, (C₇H₅N)₃. — Die bei 150° schmelzende Substanz erwies sich in gleicher Weise als das bekannte Dibenzamid, (C₆H₅CO)₂NH (gefunden C = 74.68 pCt., H = 5.48 pCt., N = 7.0 pCt.; berechnet für C₁₄H₁₁N₂O₂: C = 74.67 pCt., H = 4.89 pCt., N = 6.2 pCt.). Sowohl das Kyaphenin wie das Dibenzamid wurden nur in untergeordneter Menge erhalten. In weit überwiegender Quantität und nach jeder Richtung hin als das eigentliche Product der Reaction wurde die dritte, bei 230° unter Zersetzung schmelzende Substanz gewonnen. Die Zersetzungsproducte, unter denen Benzonitril durch seinen Geruch leicht wahrnehmbar ist, die aber zum grösseren Theil aus festen Stoffen bestehen, sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Die Analyse dieser Substanz lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden			
C ₇	69.42	69.42	68.93	69.07	69.62 pCt.
H ₇	5.79	6.57	6.18	7.25	6.37 »
N	11.57	11.98	11.55	11.70	— »
O	13.22.				

Diese Zahlen stimmen nur für eine Substanz, welche mit dem Benzamid isomer oder polymer ist, (C₇H₇N₂O)_n. Diese interessante Verbindung, welche durch eingehendes Studium aufgeklärt werden soll, ist wahrscheinlich C₁₄H₁₄N₂O₂ und könnte in der Weise sich gebildet haben, dass zunächst aus Benzoylchlorid und Benzamidin Benzoyl-

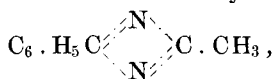
benzamidin, C₆H₅ · C $\begin{matrix} \nearrow \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$, entstanden wäre, aus welchem

durch Wasserabspaltung Benzenylbenzamidin, C₆H₅ · C $\begin{matrix} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{N} \end{matrix}$ · C · C₆H₅,

sich gebildet hätte. Letzteres aber würde wieder die Elemente von zwei Moleculen Wasser aufgenommen und sich in die Verbindung C₆H₅ · C(OH) $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH} \end{matrix}$ · C(OH) · C₆H₅ umgewandelt haben.

Ob die Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O_2$ als primäres Product der Reaction zwischen Benzoylchlorid und Benzamidin oder aus vielleicht vorher gebildetem Benzenylbenzamidin in Folge der Behandlung des Rohproducts mit Wasser u. s. w. in secundärer Reaction entstanden ist, sollen spätere Versuche entscheiden.

Gleichzeitig möchte ich schon hier Gelegenheit nehmen darauf hinzuweisen, dass die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzamidin entstehende Verbindung (vergl. diese Berichte XI, 8, XVI, 1659, XVII, 171), welcher aus den gefundenen Analysenzahlen die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$ zugeschrieben und der Name Dibenzimidin beigelegt worden ist, ebenso gut $C_9H_8N_2$ zusammengesetzt sein kann, so dass sie als Aethenylbenzamidin,



aufzufassen wäre, wie aus folgender Zusammenstellung der Zahlen erhellt:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2$
C	75.33	75.34	75.00 pCt.
H	5.83	5.70	5.55 »
N	18.83	18.41	10.44 »

Die nicht basische Natur dieser Verbindung scheint mehr für die zweite Auffassung zu sprechen und ich habe eine Reihe von Versuchen begonnen, um die Constitution der Substanz aufzuklären.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Klein vor 6 Jahren (diese Berichte XI, 764) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf mit Benzol verdünntem Benzonitril eine basische Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$, Dibenzimidooxyd, erhalten habe, welche beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die nicht basische Verbindung $C_{14}H_{11}NO_2$ übergeht. Diese letztere Substanz ist damals

als Benzimidobenzoat, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown O \end{array} C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$, bezeichnet worden, sie ist

aber, wie ich vor längerer Zeit mich überzeugt habe, identisch mit Dibenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown NH \end{array} C_6H_5 \cdot CO$, so dass der Name Benzimidobenzoat

Fortfall kommen kann.