

377. F. Krafft: Ueber Dibenzamid.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Da die Tricyanidsynthese aus Nitrilen, Säurechloriden und Chloraluminium, so einfach sie auch in ihrer Ausführung erscheinen mag, sich doch zweifelsohne in mehreren Phasen vollzieht, versteht es sich fast von selbst, dass nicht in allen Fällen der Reactionsverlauf der nämliche sein wird, mitunter vielmehr andersartige Producte entstehen. Eine solche Erfahrung wurde schon ganz zu Beginn der Beschäftigung mit Tricyaniden wiederholt gemacht; ich erwähne indessen hier, da auch von anderer Seite Aehnliches berichtet wurde, nur einen derartigen Fall, bei welchem Nitril und Chlorid aromatisch waren. Es lag nahe, die Synthese des sonst schwer zugänglichen Kyaphenins oder Triphenyltricyanids mit Hülfe von Benzonitril, Benzoylchlorid und Chloraluminium zu versuchen; in der That entstand auch Kyaphenin, aber bei einer Reihe von Operationen durchweg nur in sehr geringfügiger Menge.

Ein Versuch in dieser Richtung wurde bereits vor etwa 2 Jahren ausgeführt: 16 g käufliches Benzoylchlorid, 30 g Benzonitril und 16 g Chloraluminium zeigten beim Mischen in der Kälte keine stärkere Einwirkung. Erst gegen 100° trat lebhafte Salzsäureentwicklung ein, das Gemisch wurde allmählich von festerer Consistenz und erstarrte bald grossentheils zu einem gelbgrünen Krystallbrei. Beim Eintragen in Wasser verschwand die Färbung und es blieb ein zähes Product zurück, welches nach dem Waschen mit Weingeist in ein grauweisses Pulver überging, das bei $145-146.5^{\circ}$ schmolz, 74.63 pCt. Kohlenstoff, 5.56 pCt. Wasserstoff und 7.3 pCt. Stickstoff enthielt, bei der Destillation im stark luftverdünnten Raume glatt in Benzonitril und Benzol-säure zerfiel und somit der Formel $C_{14}H_{11}NO_2$ zu entsprechen schien. Später hat Hr. P. Eitner diesen Versuch mit aller Sorgfalt wiederholt und festgestellt, dass der Körper in der That nichts anderes ist als Dibenzamid. Das gelbgrüne Reactionsproduct aus den obigen Materialien wurde wiederum mit Wasser behandelt und mit Weingeist ausgewaschen; hierauf wurde es in kalter Natronlauge gelöst (wobei ein Rückstand blieb, der sich nach dem Umkrystallisiren durch Schmelzpunkt und Verhalten als Kyaphenin erwies) und das Filtrat unverweilt wieder mit Salzsäure ausgefällt, schliesslich noch aus schwach erwärmtem Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisirt. Bei diesen Reinigungsoperationen nimmt die ursprüngliche Menge des Dibenzamids jedoch bedeutend ab. Das in feinen glänzenden Nadelchen erhaltene Product schmolz bei $147-148^{\circ}$ und hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_2$.

0.15815 g gaben 0.4335 g Kohlensäure und 0.0734 g Wasser.
 0.19815 g gaben 10.9 ccm Stickstoff bei 744.5 mm Druck und 13.3°.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$
C	74.75	74.64 pCt.
H	5.16	4.90 »
N	6.35	6.24 »

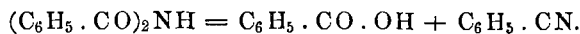
Der Umstand, dass Diamide wiederholt beim Zusammenbringen von Nitrilen und Chloriden mit Chloraluminium, sowie Behandlung des Productes mit Wasser erhalten wurden, lenkte unsere Aufmerksamkeit schon seit geraumer Zeit auf diese bemerkenswerthe, aber stets nur ganz gelegentlich untersuchte Körperklasse; ein näheres Studium solcher Substanzen, wie auch womöglich der Triamide, schien mir nicht ohne Interesse. Zunächst wurden zwei der einfachsten Vertreter, das bei obiger Gelegenheit beobachtete Dibenzamid und das Diacetamid, ins Auge gefasst. Es ergab sich alsbald eine sehr ausgeprägte Spaltbarkeit, deren genaue Kenntniss für jede weitere Ausnutzung des ganzen Gebietes unentbehrlich schien. — Das Verhalten des Dibenzamids habe ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Karstens etwas näher untersucht; über das Diacetamid wird in einer nachfolgenden Mittheilung berichtet werden.

Die Darstellung von Dibenzamid auf dem oben beschriebenen Wege ist nicht schwer, wenn man die Eigenthümlichkeiten der Substanz genau kennt; etwas grössere Mengen erhält man gleichfalls leicht bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure ¹⁾ auf Benzonitril und Zersetzen des Productes durch Wasser. Zu 7 Theilen der Säure wurden 10 Theile Nitril unter anfänglich sehr guter Kühlung langsam zugefügt, wobei in der Regel das Gemisch zu einer harten, fast durchweg amorphen und harzigen, gelblichen Masse erstarrt; oft tritt dieses Festwerden ziemlich plötzlich unter merklicher Wärmeentbindung ein. Erfolgt dasselbe etwa zu früh, d. h. bevor die Materialien völlig zusammengegeben sind, so kann man die Mischung bis zum Weichwerden auf etwa 60—70° erwärmen und die Masse mit einem Spatel durcharbeiten. Dieses eigenthümliche Product löst sich verhältnissmässig rasch in kaltem Wasser auf, besonders beim Umschütteln; es empfiehlt sich, den Wasserzusatz öfter zu wiederholen, bis alles gelöst oder zergangen ist. In den wässrigen Auszügen erfolgt nach dem Abdecantiren durch ein Filter langsam die Ausscheidung glänzender Nadeln von Dibenzamid; der auf dem Filter verbliebene Rückstand enthält Kyaphenin in meist nicht bedeutender Menge. Das Dibenzamid wird offenbar erst durch Einwirkung von Wasser auf die gelöste harzige Masse gebildet; man scheidet es möglichst vollständig ab durch etwa halbstündiges Erwärmen der ver-

¹⁾ Gumpert, Journ. für prakt. Chem. [II] 30, 87.

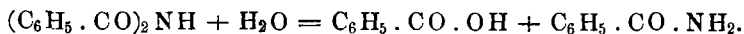
einigten Auszüge im Wasserbade, bis die Temperatur auf 60—70° gestiegen ist. Hierauf lässt man erkalten, filtrirt ab, wäscht, presst aus und entfernt die Beimengungen durch Behandlung mit schwach erwärmtem Weingeist. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°; aus je 200 g Benzonitril wurden zwischen 120—140 g Dibenzamid erhalten.

Verhalten in der Wärme. Das bei 148° geschmolzene Dibenzamid zeigt nach dem Erstarren wiederum den gleichen Schmelzpunkt, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen erleidet es jedoch Spaltung. Destillirt man Dibenzamid, dann ist diese Spaltung so gut wie vollständig, selbst wenn man unter starker Luftverdünnung, z. B. unter 15 mm, arbeitet. Das Destillat besteht dann aus dem Gemisch eines Oels mit einem in dünnen Blättchen anschliessenden Körper. Die beiden Producte kann man durch wiederholtes Fractioniren unter obigem Minderdruck leicht von einander trennen. Die Flüssigkeit ist Benzonitril, welches unter gewöhnlichem Druck constant bei 190.5° übergeht und alle Eigenschaften dieser Substanz besitzt; der feste Körper Benzoesäure, welche sich unter Vergleich mit einem reinen Präparat durch Schmelz- und Siedepunkt identificiren liess. Unter Benutzung der gebräuchlichen Formeln hat man also für die Spaltung des Dibenzamids durch Wärme die Gleichung:



Für das Diacetamid hat schon Linnemann gelegentlich beobachtet, dass es beim Erhitzen mit Chlorzink einen analogen Zerfall erleidet; dieser Zerfall hängt jedoch, wie aus der nachfolgenden Mittheilung hervorgeht, nicht wesentlich vom Chlorzink ab, sondern ist eine Eigenschaft des Diacetamids. Die Zersetzung erscheint hiernach als eine allgemeine für die Klasse der Diamide. Aehnliches gilt auch noch für mehrere andere Spaltungen.

Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren. Gegen Wasser ist das Dibenzamid verhältnissmässig beständig, da man eine Probe mit einem sehr grossen Ueberschuss von Wasser fast einen Tag lang zum Sieden erhitzen kann, ehe dieselbe in Lösung gegangen ist. Lässt man dann erkalten, so krystallisirt Benzoesäure aus, und in der Lösung befindet sich Benzamid. Rascher und vollständig erfolgt diese Zersetzung, wenn man das Dibenzamid im Einschmelzrohr mit Wasser auf 150° erhitzt, Benzoesäure und Benzamid sind dann die einzigen Producte. Der Zerfall des Diamids vollzieht sich somit nach der Gleichung:



Hiernach ist es fast selbstverständlich, dass Dibenzamid mit verdünnten Säuren langsam Zersetzung erleidet; indessen ergibt sich schon aus der Darstellungsmethode des Körpers in schwefelsaurer Lösung, dass diese Spaltung nur sehr allmählich eintritt. Freilich

sinkt bei jener Darstellung, wie wir beobachten konnten, die Ausbeute an Dibenzamid durch allzu langes Erwärmen der sauren Lösung wieder herab, worauf in diesem, wie in ähnlichen Fällen zu achten ist.

Verhalten gegen Alkalien. Salzbildung. In kalter Natronlauge löst sich das in Wasser fast nicht lösliche Dibenzamid rasch auf und kann aus der Lösung durch sofortigen Zusatz von Säure grossentheils wieder unverändert abgeschieden werden. Lässt man aber stehen, so tritt der glatte Zerfall des Dibenzamids in benzoësaures Natron und Benzamid, den Fischer und Troschke ¹⁾ beim Erwärmen mit Alkalien beobachteten, in verhältnissmässig kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur ein. Wir haben dieses beobachtet, als wir nach der Vorschrift von Barth und Senhofer ²⁾ Dibenzamidnatrium durch Schütteln von verdünnter Natronlauge mit überschüssigem Dibenzamid, jedoch bei Zimmertemperatur darstellen wollten. Die äusseren Erscheinungen waren beim Arbeiten in einem Raume von 15—16° C. genau die (loc. cit.) beschriebenen; wir glaubten in den schon nach kurzem Stehen des klaren Filtrats ausgeschiedenen massiven, glänzenden Prisme das von den Genannten geschilderte Natriumsalz in Händen zu haben; eine in üblicher Weise vorgenommene Natriumbestimmung ergab jedoch die völlige Verflüchtigung der Substanz, mithin die Abwesenheit von Natrium. Die Prismen schmolzen scharf bei 128° und ihre Eigenschaften waren diejenigen des Benzamids, mit welchem sie auch durch eine Stickstoffbestimmung identificirt wurden.

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₅ .CO.NH ₂
N	11.50	11.57 pCt.

Aus der vom Benzamid abfiltrirten Lösung schied sich beim Concentriren im Vacuum noch eine kleine Menge desselben aus; schliesslich fällte Salzsäurezusatz aus dem Filtrat Benzoësäure, in ihrem Gewichte dem Benzamid annähernd äquivalent. Das Diamid zersetzt sich also schon bei Zimmertemperatur mit wässrigem Alkali leicht und glatt nach der Gleichung:



Dass Kochen des Dibenzamids mit Kalilauge zu Benzoësäure und Ammoniak führt, haben übrigens schon Barth und Senhofer angegeben.

Dibenzamidnatrium lässt sich jedoch anscheinend wenigstens annähernd rein durch Digeriren von Dibenzamid mit Natriumdraht unter trockenem Aether gewinnen. Der Draht verschwindet nach 1—2tägiger Digestion, indem sich ein weisses Pulver bildet, welches nach dem Abwaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum 8.3 pCt. Natrium enthielt,

¹⁾ Diese Berichte XIII, 708.

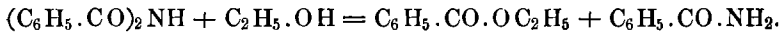
²⁾ Diese Berichte IX, 977.

während die Formel $(C_6H_5 \cdot CO)_2NNa = 9.3$ pCt. Natrium verlangt. — Besonders leicht kann man das als Ausgangspunkt zu weiteren Versuchen geeignete Silbersalz erhalten, wenn man Dibenzamid in kaltem Alkohol löst, Ammoniak in geringem Ueberschuss zufügt und dann sofort durch eine bereit gehaltene kalte wässrige Silbernitratlösung ausfällt. Der Niederschlag ist flockig krystallinisch und blendend weiss; man wäscht ihn mit Wasser und Weingeist und trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure. Bei 100^0 trat kein weiterer Gewichtsverlust ein.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5 \cdot CO)_2NAg$
Ag	32.46	32.47 pCt.

Verhalten gegen Alkohol. Da Wasser kaum als Lösungsmittel für Dibenzamid bezeichnet werden kann, diese Rolle vielmehr unter anderen auch dem Alkohol zukommt, ist das Verhalten des letzteren zu dem Diamid von Interesse. In kaltem Alkohol ist Dibenzamid ziemlich reichlich löslich; aus dieser Lösung fällt es auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Auch mit Hülfe von schwach erwärmtem Alkohol lässt sich Dibenzamid noch ohne grossen Verlust umkrystallisiren. Erhitzt man jedoch die Lösung einige Zeit zum Sieden, dann ist das Dibenzamid als solches verschwunden. Erwärmen mit Alkohol im Einschmelzrohr auf höhere Temperatur führt binnen Kurzem zu dem nämlichen Ergebniss.

Wie sich sofort herausstellte, verläuft die Spaltung des Diamids durch den Alkohol nach der einfachen Gleichung:



Der Benzoësäureäthylester ist ohne Weiteres durch seinen charakteristischen Geruch bemerklich; er lässt sich aus der alkoholischen Lösung leicht isoliren und siedet dann wie angegeben, völlig constant bei 213^0 ; nach seinem Abdunsten unter stark verändertem Druck bleibt das Benzamid zurück, und ist nach einer Krystallisation aus Wasser rein, wie eine Stickstoffbestimmung bestätigte.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.