

463. M. Jaffé: Ueber Di- und Tribenzamid.

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Die Bildung secundärer und tertiärer Säureamide bei der Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Säurechloride ist bisher nicht beobachtet worden.

Gleichwohl fand ich überraschender Weise, dass bei der Darstellung von Benzamid aus Benzoylchlorid und Ammoniumcarbonat nach der Gerhardt'schen Methode regelmässig neben Benzamid sich kleinere Mengen von Di- und namentlich Tribenzamid bilden.

Lässt man ein inniges Gemenge von 10 g Benzoylchlorid und 15 g trocknes Ammoniumcarbonat bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid (ca. 24 Stunden) stehen und löst dann das entstandene Benzamid in kochendem Wasser, so hinterbleibt ein darin ganz unlöslicher Rückstand. Derselbe ist in grösseren Mengen Alkohol erst bei längerem Erhitzen löslich und aus der Lösung krystallisiren sofort beim Erkalten feine, weisse, seidenglänzende Nadeln aus. — Die Analyse und die Eigenschaften der so isolirten Verbindung lassen über deren Identität mit Tribenzamid keinen Zweifel.

	Gefunden			Ber. für $(C_6H_5CO)_3N$
C	76.70	—	—	76.59 pCt.
H	4.50	—	—	4.56 »
N	4.3	4.28	4.3	4.25 »

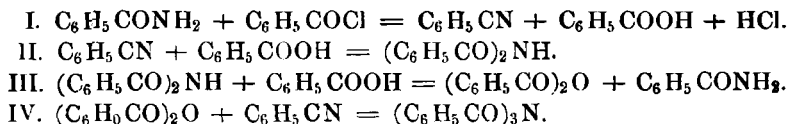
Der Körper schmilzt constant bei $201 - 202^{\circ}$ (corr.) und wird durch kochende Kalilauge in Ammoniak und benzoösaures Kali zerlegt. Derselbe stimmt demnach in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Curtius¹⁾ aus Benzamidnatrium und Benzoylchlorid zuerst dargestellten Tribenzamid überein.

Beim Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge hinterblieb ein öliger, bald krystallinisch erstarrender Rückstand. Derselbe löste sich schwer in viel heissem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in fächerartig verästelten feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 147° (corr.) bestimmt wurde. Der Körper stellt, wie seine Eigenschaften und seine Zerlegung beim Erhitzen mit verdünntem Alkali zeigen, das schon lange bekannte Dibenzamid dar.

Es ist zu bemerken, dass die Ausbeute an Di- und Tribenzamid 5 pCt. der angewandten Menge des Benzoylchlorids nie übersteigt. Auch hat eine Abänderung der oben angegebenen Mengenverhältnisse (10 g Benzoylchlorid, 15 g Ammoniumcarbonat) bis zur Verdreifachung der Menge des angewandten Benzoylchlorids keine erhebliche Erhöhung der Ausbeute an Di- und Tribenzamid zur Folge.

¹⁾ Curtius, diese Berichte XXIII, 3041.

Diese Bildung von Di- und Tribenzamid könnte man nach Analogie der Hofmann'schen Darstellung secundärer und tertiärer Amine zunächst dadurch zu erklären geneigt sein, dass Benzoylchlorid auf nascirendes Benzamid unter Salzsäureabspaltung weiter substituierend einwirkt. In Anbetracht der schlechten Ausbente an secundärem und tertiärem Amid dürfte aber die Annahme der in den folgenden Gleichungen ausgedrückten, secundär verlaufenden Reactionen zutreffender sein:



Schliesslich bemerke ich, dass sowohl käufliches Benzoylchlorid als ein aus reiner Benzoësäure und Phosphortri- und -pentachlorid von mir selbst dargestelltes Präparat mit Ammoniumcarbonat in gleichem Sinne reagirten.

Berlin. Chemisches Laboratorium von Dr. B. Kühn.

464. Loth. Meyer jun.: Ueber die Zerlegung der Phenylbrompropionsäure in ihre optisch-activen Modificationen.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

In seiner interessanten Abhandlung: »Zur Kenntniss der Phenylbrenztraubensäure etc.«¹⁾ theilt E. Erlenmeyer jun. gelegentlich der von ihm ausgeführten Spaltung der Phenylbrommilchsäure in ihre optisch-activen Bestandtheile beiläufig (l. c. S. 160) mit, dass ihm die gleiche Spaltung auch des Zimmtsäuredibromids gelungen sei. Näheres über die Art wie er die letztere Spaltung bewirkt, hat Erlenmeyer bisher nicht angegeben, bezüglich des Drehungsvermögens der activen Zimmtsäuredibromide giebt er aber noch an, dass es etwa so stark wie das der Weinsäure sei.

In einer auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann im vergangenen Sommersemester begonnenen Untersuchung über die Salze des Zimmtsäuredibromids mit Alkaloiden, bin ich zu demselben Resultat wie Erlenmeyer gelangt, und zwar unter Anwendung des Strychninsalzes²⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem., 271, 137.

²⁾ Mit Versuchen zur Zerlegung des Fumarsäuredibromids in seine optische Active bin ich beschäftigt.
Liebermann.