

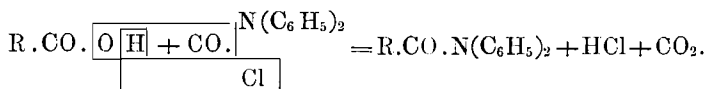
**113. J. Herzog und V. Hancu:**  
**Darstellung diphenylierter Säureamide durch Einwirkung**  
**von Diphenylharnstoff auf Säuren.**

[Mitteilung aus dem Pharmazentischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Februar 1908.)

Die Darstellung der aromatischen Säureamide geschieht zumeist durch Einwirkung der Harnstoffchloride auf Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder durch die Reaktion der Säurechloride auf Ammoniak. — Wir teilen mit, daß aromatische Säureamide auch durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Säuren entstehen.

Die Reaktion findet in folgender Weise statt: Zunächst tritt unter Abspaltung von Salzsäure die Säure mit dem Harnstoffchlorid zusammen, worauf durch Austreten von Kohlensäure (das entweichende Kohlendioxyd kann während der Reaktion festgestellt werden) die Bildung der substituierten Säureamide erfolgt:



Die Darstellung findet bei den beiden bisher gewonnenen und unten beschriebenen Körpern in einfachster Weise statt: Ein trockenes Kölbchen mit Steigrohr, das die betreffende Säure, das dreifache Gewicht wasserfreien Pyridins und Diphenylharnstoffchlorid in molekularer Menge enthält, wird so lange in siedendes Wasser getaucht, bis die stürmische Kohlensäure-Entwicklung (nach etwa 10 Minuten) beendet ist. Sodann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, und der erstarrende Krystallbrei aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug bei den beiden folgenden Körpern etwa 65% der theoretisch berechneten Menge:

Benzoesäure-diphenylamid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ .

Zuerst dargestellt von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diphenylamin. Der Schmelzpunkt wird von früheren Autoren verschieden angegeben. Er beträgt nach Bernthsen<sup>1)</sup> 176.5—177°, nach Klaus<sup>2)</sup> 180°, nach Lellmann und Bonhöffer<sup>3)</sup> 175°, nach T. Butler<sup>4)</sup> 175°.

Die von uns dargestellten. rein weißen Krystalle zeigen den Schmp. 179—180°.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **192**, 13.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **14**, 2368 [1881].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **20**, 2119 [1887].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **39**, 3806 [1906].

0.1207 g Sbst.: 0.368 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. — 0.1292 g Sbst.: 5.5 ccm N (13.5°, 768 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 83.48, H 5.54, N 5.12.

Gef. » 83.15, » 5.60, » 5.04.

Die als Beispiel einer ungesättigten Säure gewählte Zimtsäure zeigte dieselbe Reaktion und ergab das

Zimtsäure-diphenylamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CO.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Früher von A. Bernthsen<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Diphenylamin auf Cinnamylchlorid hergestellt und beschrieben als »gelbliche, derbe Nadeln vom Schmp. 152—153°. — Vorländer<sup>2)</sup> gibt den Schmelzpunkt zu 154° an.

Die von uns dargestellten rein weißen Krystalle zeigen den Schmp. 156—157°.

0.1276 g Sbst.: 0.393 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O. — 0.1288 g Sbst.: 5.5 ccm N (14°, 742 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 84.23, H 5.73, N 4.68.

Gef. » 84.00, » 5.74, » 4.90.

Zur Feststellung des Körpers als eines Säureamids wurde die Verseifung ausgeführt: Der Stoff zerfiel (mit alkoholischer Kalilauge in einer Druckflasche 2 Stunden lang siedendem Wasser ausgesetzt) in Diphenylamin und Zimtsäure.

Durch vorstehend beschriebene Reaktion erscheint die von einem von uns (J. Herzog<sup>3)</sup>) früher hervorgehobene Tatsache erklärt, daß die Phenolcarbonsäuren, im Gegensatz zu sämtlichen anderen Phenolen, nicht mit Diphenylharnstoffchlorid zu krystallisierten Urethanen zusammentreten. Wie Herzog damals berichtete, liefert z. B. Salol ein Urethan, Salicylsäure aber nicht. Die Annahme erscheint jetzt gerechtfertigt, daß die bei Phenolcarbonsäuren in zwiefacher Weise eintretende Reaktion (auf die OH- und die COOH-Gruppe) die Zersetzung des Produktes zur Folge hat.

Weitere Versuche sollen die Ausdehnungsfähigkeit der Methode feststellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 1554 [1887].      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **320**, 93.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 1831 [1907].