

**46. Otto Mumm, Hugo Hesse und Hans Volquartz:
Zur Kenntnis der Diacylamide.**

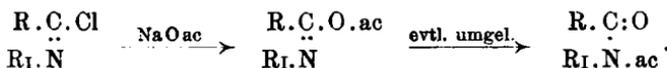
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Februar 1915.)

Während von den Alkylderivaten der Säureamide vielfach beide strukturell möglichen Isomeren, $R.CO.NH.R_I$ und $R.C(:NH).OR_I$, bekannt sind, hat man bei den entsprechenden Acylverbindungen statt zweier Isomere, $R.CO.NH.CO.R_I$ und $R.C(:NH).O.CO.R_I$, immer nur ein einziges Produkt erhalten können¹⁾. Diesem pflegt man, besonders seit den Untersuchungen von Wheeler und seinen Mitarbeitern²⁾, die erste der beiden angegebenen Formeln beizulegen, es also als richtiges Diacylamid aufzufassen.

Da der eine von uns³⁾ vor längerer Zeit zur Darstellung von Diacylamiden eine bequeme Methode aufgefunden hat, bei welcher die *O*-acylierten Verbindungen zweifellos als primäre Produkte auftreten, haben wir die Frage nach deren Existenz und nach der Konstitution der Diacylamide überhaupt einer erneuten Prüfung unterzogen.

Zur Darstellung der Diacylamide wird das entsprechende Säureimidchlorid in ätherischer oder ligroinischer Lösung mit der wäßrigen Auflösung des Natriumsalzes derjenigen Säure, deren Rest in das Molekül eingeführt werden soll, bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Diacylamid findet sich dann in der ätherischen Lösung, sofern es sich nicht teilweise fest abscheidet. Den Reaktionsverlauf veranschaulicht folgende Gleichung:



Bei der Auswahl der herzustellenen Diacylamide haben wir uns hauptsächlich von folgenden Überlegungen leiten lassen.

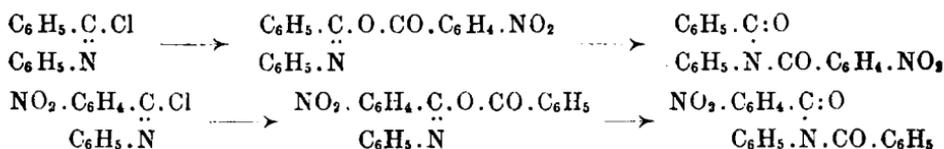
Zunächst mußte an einem möglichst einfach gewählten Beispiel experimentell geprüft werden, ob unter den angegebenen Versuchsbedingungen überhaupt intramolekulare Umlagerungen eintreten. Zu dem Zwecke wurden einerseits Benzanilidimidchlorid mit *m*-nitro-

¹⁾ Nur Kuhara (C. 1911, I, 1514) scheint die beiden isomeren Formen des Acetyl-benzanilids in Händen gehabt zu haben.

²⁾ Am. 18, 385, 540 [1896]; 19, 136 [1897]; 30, 24 [1903].

³⁾ Mumm, B. 43, 887 [1910].

benzoesaurem Natrium, andererseits *m*-Nitro-benzanilid-imidchlorid mit benzoesaurem Natrium zur Reaktion gebracht:



Fanden keine Atomverschiebungen statt, so mußten die beiden Reaktionen zu verschiedenen Stoffen führen, während sonst die Reaktionsprodukte identisch sein mußten. Da das letztere der Fall war, kann die Konstitution der Diacylamide ohne weiteres aus dem Verlauf der von uns benutzten Reaktion ebensowenig abgeleitet werden, wie aus allen früheren. — Wir wollen die Reaktionsprodukte ohne Rücksicht auf ihre Konstitution als Diacylamide bezeichnen.

Wenn auch in dem soeben besprochenen Beispiel die Wanderung des Acylrestes vom Sauerstoff zum Stickstoff außerordentlich leicht erfolgte, so konnte sie doch bei geeigneter Wahl der Säurereste so sehr erschwert werden, daß die Isolierung der als Zwischenprodukt auftretenden *O*-acylierten Stoffe möglich wurde.

Dieser Fall konnte z. B. eintreten, wenn der eingeführte Säurerest sehr hoch molekular war. Wir haben deshalb Triphenyl-acetyl-benzanilid aus Benzanilid-imidchlorid und triphenyl-essigsäurem Natrium hergestellt. Der Stoff erwies sich aber als identisch mit dem zum Vergleich aus Triphenyl-acetanilid-imidchlorid und Natriumbenzoat dargestellten Produkt. Ein sehr hohes Molekulargewicht haben die in Betracht kommenden Reste auch bei den Reaktionsprodukten von Säureimidchloriden mit Salzen zweibasischer Säuren, sofern beide Carboxylgruppen zur Reaktion kommen. Bei dem von uns untersuchten Dibenzoyl-oxanilid muß z. B. das Radikal der Benzoyl-oxanilsäure seinen Platz im Molekül wechseln. Das Auftreten labiler Isomerer war nicht zu beobachten.

Die Umlagerung des am Sauerstoff acylierten Produktes in sein *N*-acyliertes Isomeres konnte auch infolge sterischer Hinderung erschwert werden, sowohl wenn der in Betracht kommende Säurerest ein aromatischer mit besetzter *ortho*-Stellung war, als auch wenn bei Phenylamiden das *o*-Wasserstoffatom des Benzolkerns substituiert war. Deshalb haben wir einerseits Benzanilid-imidchlorid mit *o*-toluylsaurem Natrium, andererseits Benz-*o*-nitranilid-imidchlorid mit benzoesaurem Natrium umgesetzt, auch wieder ohne die Diacylamide in isomeren Formen fassen zu können. — Übrigens hat Wohl¹⁾ kürzlich

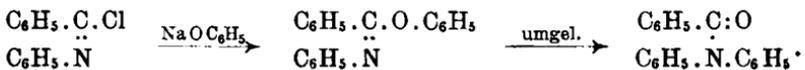
¹⁾ B. 43, 3476 [1910].

auch beobachtet, daß intramolekulare Umlagerungen durch sterische Behinderung nicht beeinflußt werden.

Ebenso war die Anwesenheit von Substituenten an anderer Stelle des Benzolkerns und der Ersatz des aromatischen Restes am Stickstoffatom durch einen aliphatischen ohne Einfluß.

Schließlich konnte auch noch die Stärke derjenigen Säure, deren Radikal in das Molekül eingeführt wird, für die Beständigkeit der *O*-Acyl-Verbindungen von Bedeutung sein.

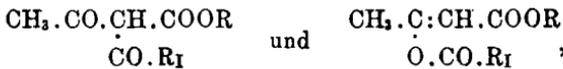
Wir haben deshalb außer Säuren von möglichst verschiedenen Dissoziationskonstanten auch einige Phenole mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Auch bei diesen Versuchen haben wir stets nur ein einziges Reaktionsprodukt erhalten können, mit alleiniger Ausnahme des Phenols selbst, das uns den Erwartungen gemäß als primäres Produkt den *O*-Phenyläther des Benzanilids lieferte. Diesen konnten wir durch Erhitzen auf höhere Temperatur glatt in das isomere Benz-diphenylamid überführen:



Den *O*-Phenyläther hatte Hantzsch¹⁾ bereits früher auf ähnliche Weise hergestellt, und die isomere Verbindung ist ebenfalls schon bekannt. Sie ist aus Diphenylamin mit Benzoylchlorid dargestellt worden²⁾, wodurch ihre Konstitution festgelegt ist. Die Möglichkeit der Umwandlung des ersten Produktes in das zweite war früher nicht beobachtet worden.

Da die zur Darstellung der Diacylamide von uns bisher angewandten Methoden immer nur ein einziges Produkt geliefert hatten, haben wir noch auf andere Weise die beiden möglichen Isomeren zu erhalten versucht.

Der Weg, der wohl am meisten Aussicht auf Erfolg versprach, ist durch Untersuchungen von Claisen³⁾ vorgezeichnet. Dieser stand einem ähnlichen Problem wie wir gegenüber, als er den Versuch unternahm, die beiden isomeren Acylverbindungen des Acetessigesters⁴⁾:



und ähnlich gebauter Stoffe darzustellen.

Während aus den Natriumsalzen allgemein die am Kohlenstoff acylierten Derivate entstehen, tritt, wie Claisen gezeigt hat, der

¹⁾ B. 26, 926 [1893]. ²⁾ Hofmann, A. 132, 166 [1865].

³⁾ A. 291, 106 [1896].

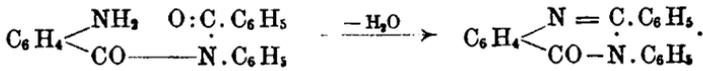
⁴⁾ Claisen und Haase, B. 33, 1242 [1900].

Säurerest stets an den Sauerstoff, wenn man das Säurechlorid bei Gegenwart von Pyridin auf die freie Verbindung einwirken läßt. Die Pyridin-Methode hat in der Folgezeit auch anderen Forschern gute Dienste geleistet. Mit ihrer Hilfe ist es z. B. Auwers¹⁾ gelungen, aus Hydroxylverbindungen, welche gleichzeitig ein basisches Radikal enthalten, die sonst kaum zugänglichen *O*-Acylverbindungen darzustellen.

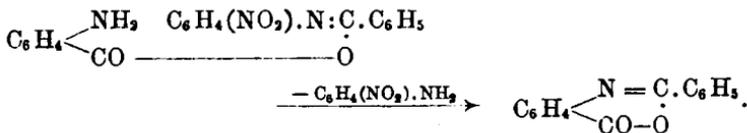
Benzanilid-imidchlorid setzte sich bei Gegenwart von Pyridin in absolut-ätherischer Lösung mit Carbonsäuren zwar glatt um, aber die Reaktionsprodukte waren, auch wenn sie aus indifferenten Lösungsmitteln umkristallisiert wurden, mit den entsprechenden, nach der Schüttelmethode hergestellten Stoffen identisch.

Da die von uns angewandten Synthesen ebensowenig wie die früher benutzten erkennen lassen, ob die Diacylamide wirklich beide Säurereste am Stickstoff enthalten, oder ob sie nicht vielleicht wenigstens zum Teil als *O*-acylierte Verbindungen aufgefaßt werden müssen, haben wir versucht, auf andere Weise einen Einblick in den Bau des Moleküls zu bekommen.

Besonders zweckmäßig erschien es uns, die Säurereste so zu wählen, daß die Möglichkeit zu intramolekularen Ringschlüssen gegeben war. Aus dem Bau der cyclischen Verbindung ließ sich dann die Konstitution des Diacylamides ableiten. Wenn z. B. bei der Umsetzung von anthranilsaurem Natrium mit Benzanilid-imidchlorid, wie Mumm und Hesse²⁾ gezeigt haben, Diphenyl-chinazolone entsteht, so ist dadurch bewiesen, daß der *o*-Amino-benzoyl-Rest am Stickstoff sitzt:



Bildet sich dagegen, wie bei den drei isomeren Benz-nitranilid-imidchloriden mit anthranilsaurem Natrium unter sonst gleichen Bedingungen Benzoyl-anthranil, so folgt daraus, daß hier der Amino-benzoyl-Rest an Sauerstoff gebunden ist:



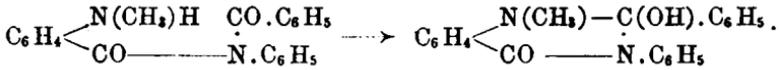
Benzoyl-anthranil war von Mumm und Hesse³⁾ aus Benzanilid-imidchlorid und Anthranilsäure nur nach der Pyridin-Methode erhalten worden.

¹⁾ B. 37, 3900 [1904].

²⁾ B. 43, 2508 [1910].

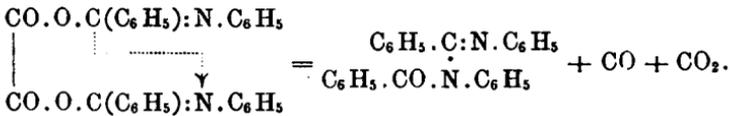
³⁾ loc. cit.

Bei der Umsetzung von Methyl-anthranilsäure mit Benzanilid-imidchlorid entstand ein Körper, der sich durch Kochen mit stark verdünnter Salzsäure in ein Isomeres, das allem Anschein nach auch ringförmige Struktur hatte, umwandeln ließ:



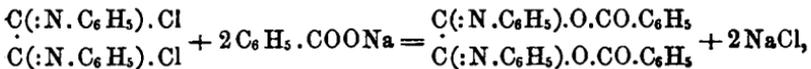
Über weitere cyclische Abkömmlinge von Diacylamiden werden Mumm und Knust demnächst berichten.

Über die Konstitution der Diacylamide hat in einigen Fällen auch ihr Zerfall bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Aufschluß gegeben. So lieferte Dibenzoyl-oxanilid, das aus Benzanilid-imidchlorid mit Natriumoxalat erhalten wurde, beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Abspaltung je eines Moleküls Kohlenoxyd und Kohlendioxyd Benzoyl-diphenyl-benzamidin:



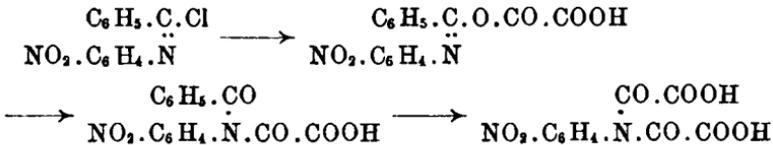
Die Gleichung zeigt, daß ein solcher Zerfall nur dann möglich ist, wenn die Verbindung wenigstens halbseitig *O*-acyliert ist. Einige verwandte Stoffe verhielten sich ebenso.

Versuche zur Darstellung einer mit dem eben beschriebenen Diacylamid isomeren Verbindung aus Oxanilid-imidchlorid und Natriumbenzoat,



scheiterten an der geringen Reaktionsfähigkeit des Oxanilid-imidchlorids.

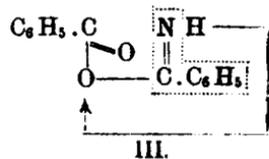
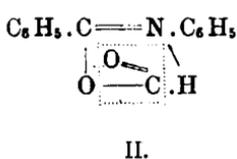
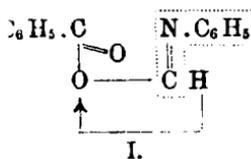
Beim Benz-*p*-nitranilid-imidchlorid nahm die Umsetzung mit Kaliumoxalat einen wesentlich anderen Verlauf:



Es geht also nicht nur das primäre *O*-acylierte Produkt sofort in das *N*-acylierte über, sondern es wird auch noch die Benzoylgruppe durch den Rest der Oxalsäure ersetzt. Nur das Endprodukt der Umwandlungsreihe konnte gefaßt werden. Der Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Formel liegt in der Tatsache, daß durch

Die Ursache dafür, daß das Dibenzoyl-oxanilid sich wie eine *O*-acylierte Verbindung verhält, kann aber auch darin liegen, daß bei den Diacylamiden die Umlagerung der *O*-acylierten Verbindungen in die *N*-acylierten umkehrbar ist. Dann muß sich ein Gleichgewicht zwischen den möglichen Isomeren herausbilden, und die Diacylamide sind mit den tautomer reagierenden Substanzen in Parallele zu setzen. Diese Erklärung halten wir für die wahrscheinlichere. — Im Gleichgewicht kann man statt einer einfachen Mischung von *N*-Acyl-Verbindung mit *O*-Acyl-Verbindung mit demselben Recht einen einheitlichen Stoff annehmen, welcher infolge mehr oder minder starker Beteiligung seiner Partialvalenzen bald der einen, bald der anderen Verbindung näher steht.

Wenn die Diacylamide sich in einem derartigen Gleichgewicht befinden, dann ist anzunehmen, daß sie auch noch in anderen Fällen wie den beschriebenen sich wie *O*-Acyl-Verbindungen verhalten werden. Das ist tatsächlich der Fall. Besonders ist hier die von uns mehrfach beobachtete Abspaltung von Isonitril aus Diacylamiden zu nennen: eine Reaktion, welche nicht zu verstehen ist, wenn beide Säurereste am Stickstoff sitzen, die durch die andere Formel aber ohne weiteres erklärt werden kann (Formelbild I). Ferner der schon bei Zimmertemperatur eintretende Zerfall von Formyl-benzanilid in Benzonitril und Kohlenoxyd, dem ebenfalls die Formel einer *O*-acylierten Verbindung am besten gerecht wird (Formelbild II). Und schließlich ist hier auch auf die Spaltung von Dibenzamid in Benzonitril und Benzoesäure bei der Destillation im Vakuum hinzuweisen¹⁾ (Formelbild III).



Experimentelles.

Im Folgenden sollen nur die wichtigsten Eigenschaften der von uns hergestellten Stoffe angegeben werden. Soweit nichts anderes erwähnt ist, wurden sie nach der oben beschriebenen Schüttelmethode gewonnen. Wegen der Darstellung der Säure-imidchloride sei auf unsere frühere Abhandlung²⁾ verwiesen.

¹⁾ Meyer-Jacobson II, 1, 551 [1902].

²⁾ B. 47, 751 [1914].

m-Nitrobenzoyl-benzanilid.

Dargestellt aus Benzanilid-imidchlorid und *m*-nitro-benzoesaurem Natrium, sowie aus *m*-Nitrobenzanilid-imidchlorid und benzoesaurem Natrium. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 142°. Wheeler und Mc. Farland¹⁾ haben den Stoff früher schon auf andere Weise hergestellt.

0.1413 g Sbst.: 10.2 ccm N (19.5°, 764 mm).

$C_{20}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 8.11. Gef. N 8.32.

Triphenylacetyl-benzanilid.

Aus Benzanilid imidchlorid und triphenylessigsurem Natrium, sowie aus Triphenylacetanilid-imidchlorid und benzoesaurem Natrium.

Das noch nicht bekannte Triphenyl-acetanilid wurde aus Triphenylacetylchlorid und Anilin gewonnen. Es krystallisiert aus Benzol oder Alkohol in weißen Krystallen vom Schmp. 167—168°.

0.2115 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 753.3 mm).

$C_{26}H_{21}ON$. Ber. N 3.98. Gef. N 3.89.

Zur Umwandlung in das Imidchlorid wurde das Anilid mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid allmählich erwärmt und dann das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird beim Umkrystallisieren aus Ligroin in weißen, prismatischen Säulen vom Schmp. 137° erhalten.

Triphenylacetyl-benzanilid krystallisiert aus Benzol in mikroskopisch feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 185—186°.

0.1194 g Sbst.: 0.3717 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$C_{33}H_{25}O_7N$. Ber. C 84.80, H 5.35.

Gef. » 84.90, » 5.05.

Malonyl-mono-benzanilid.

Aus saurem malonsaurem Natrium und Benzanilid-imidchlorid. Krystallisiert aus Benzol in weißen Prismen, die bei 100—101° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1074 g Sbst.: 0.2666 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$C_{16}H_{13}O_4N$. Ber. C 67.84, H 4.68.

Gef. » 67.70, » 4.79.

Succinyl-di-benzanilid.

Aus bernsteinsaurem Natrium und Benzanilid-imidchlorid. Aus Methylalkohol weiße Prismen vom Schmp. 146—147°.

0.1100 g Sbst.: 0.3071 g CO_2 , 0.0530 g H_2O . — 0.1278 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 757.6 mm).

¹⁾ Am. 18, 546 [1896].

$C_{30}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 75.63, H 5.05, N 5.89.
Gef. » 76.14, » 5.39, » 6.49.

Fumaryl-di-benzanilid.

Aus Benzanilid-imidechlorid und fumarsaurem Natrium. Aus Alkohol krystallisiert schmilzt es unter Zersetzung bei 194°.

0.1161 g Sbst.: 0.3221 g CO_2 , 0.0584 g H_2O . — 0.1192 g Sbst.: 0.3300 g CO_2 , 0.0544 g H_2O . — 0.1274 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 75.97, H 4.75, N 5.91.
Gef. » 75.62, 75.50, » 5.62, 5.03, » 6.01.

o-Toluy-l-benzanilid.

Aus Benzanilid-imidechlorid und *o*-toluylsaurem Natrium. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Essigester bei 134—135°.

0.1027 g Sbst.: 0.3000 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. C 80.00, H 5.40.
Gef. » 79.67, » 5.77.

Di-benzoyl-*o*-toluid.

Aus Benz-*o*-toluid-imidechlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 111—112°.

0.1922 g Sbst.: 8.15 ccm N (21° 768.5 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.89.

Di-benzoyl-*o*-nitranilid.

Aus Benz-*o*-nitranilid-imidechlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen vierseitigen Tafeln vom Schmp. 182°.

0.1292 g Sbst.: 0.3292 g CO_2 , 0.0486 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 69.36, H 4.04.
Gef. » 69.49, » 4.21.

Di-benzoyl-*m*-toluid.

Aus Benz-*m*-toluid-imidechlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 140—141°.

0.1395 g Sbst.: 0.4122 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.1431 g Sbst.: 5.7 ccm N (21°, 771 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. C 80.00, H 5.39, N 4.44.
Gef. » 80.58, » 5.69, » 4.60.

Di-benzoyl-*p*-toluid.

Aus Benz-*p*-toluid-imidechlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in langen weißen Prismen vom Schmp. 142—144°.

0.1758 g Sbst.: 7 ccm N (19.5°, 768 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.62.

Di-benzoyl-*m*-nitranilid.

Aus Benz-*m*-nitranilid-imidechlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 150—151°.

0.1401 g Sbst.: 0.3585 g CO_2 , 0.0436 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 69.36, H 4.04.

Gef. : 69.79. » 3.48.

Di-benzoyl-methylamid.

Aus Benz-methylamid-imidechlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen prismatischen Säulen vom Schmp. 94—95°.

0.1290 g Sbst.: 0.3531 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1630 g Sbst.: 8.9 ccm N (17.4°, 770.5 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$. Ber. C 75.31, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 74.65, » 5.33, » 6.41.

Di-benzoyl-benzylamid.

Aus Benz-benzylamid-imidechlorid und Natriumbenzoat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 108°.

0.1331 g Sbst.: 5.40 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.74.

Cinnamoyl-benzoyl-benzylamid.

Aus Benz-benzylamid-imidechlorid und zimtsaurem Natrium. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmp. 113°.

0.1088 g Sbst.: 4.0 ccm N (13°, 775.5 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.11. Gef. N 4.43.

Benz-diphenylamid.

Aus Benz-anilid-imidechlorid und Natriumphenolat wurde der *O*-Phenyläther des Benzanilids erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 105° schmolz.

0.1326 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 749.5 mm).

$C_{19}H_{15}ON$. Ber. N 5.15. Gef. N 5.45.

Erhitzt man das Produkt 1 Stunde lang auf 240° und krystallisiert dann aus Alkohol um, so zeigt es den Schmp. 180° und ist mit dem schon bekannten Benz-diphenylamid, das als Vergleichspräparat hergestellt wurde, identisch.

o-Nitro-phenyläther des Benzanilids.

Aus Benzanilid-imidechlorid und *o*-Nitrophenol-natrium. Krystallisiert aus Alkohol in Würfeln vom Schmp. 116°.

0.1430 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{19}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 8.81. Gef. N 9.28.

Versuche, den Körper in ein Isomeres umzulagern, verliefen erfolglos.

Benz-pikryl-anilid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und Natriumpikrat. Krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 195—196°.

0.1057 g Sbst.: 0.2166 g CO_2 , 0.0314 g H_2O .

$C_{19}H_{13}O_7N_4$. Ber. C 55.73, H 2.93.

Gef. » 55.89, » 3.82.

Seinem ganzen Verhalten nach enthält der Stoff den Trinitrophenyl-Rest am Stickstoff. Ein Isomeres ließ sich nicht erhalten.

Benz-pikryl-toluid (o).

Aus Benz-o-toluid-imidchlorid und Natriumpikrat. Krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Rhomben vom Schmp. 223—224°.

0.1256 g Sbst.: 0.2597 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1230 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 758.5 mm).

$C_{20}H_{14}O_7N_4$. Ber. C 56.87, H 3.32, N 13.27.

Gef. » 56.40, » 3.67, » 13.17.

[o-Oxy-benzoyl]-benzanilid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und salicylsaurem Natrium. Krystallisiert aus Benzol in weißen Prismen vom Schmp. 189°.

0.1024 g Sbst.: 0.2856 g CO_2 , 0.0429 g H_2O .

$C_{20}H_{15}O_3N$. Ber. C 75.71, H 4.73.

Gef. » 76.05, » 4.60.

[o-Oxy-benzoyl]-benz-o-toluid.

Aus Benz-o-toluid-imidchlorid und salicylsaurem Natrium. Krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in weißen Nadeln vom Schmp. 122—123°.

0.1415 g Sbst.: 0.3924 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1606 g Sbst.: 6.15 ccm N (20.5°, 750.5 mm).

$C_{21}H_{17}O_3N$. Ber. C 76.13, H 5.14, N 4.23.

Gef. » 75.63, » 5.13, » 4.82.

Diphenyl-chinazolone.

Aus Benzanilid-imidchlorid und anthranilsaurem Natrium. Näheres vergl. bei Mumm und Hesse¹⁾.

¹⁾ B. 43, 2511 [1910].

Benzoyl-anthranil.

Aus den drei isomeren Benz-nitranilid-imidchloriden und anthranil-saurem Natrium entstand Benzoyl-anthranil, das durch Vergleich mit besonders hergestelltem Benzoyl-anthranil und durch die Analysen identifiziert wurde.

0.1881 g Sbst.: 0.3802 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1882 g Sbst.: 10.1 ccm N (19.5°, 769.5 mm).

C₁₄H₉O₂N Ber. C 75.34, H 4.04, N 6.28.
Gef. » 75.08, » 4.21, » 6.41.

[o-Methylamino-benzoyl]-benzanilid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und methyl-anthranilsaurem Natrium. Krystallisiert aus Essigester in Prismen vom Schmp. 188°.

0.1058 g Sbst.: 0.2968 g CO₂, 0.0545 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂N₂. Ber. C 76.36, H 5.44.
Gef. » 76.50, » 5.77.

Durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure wandelt sich das Produkt in ein (wahrscheinlich cyclisches) Isomeres um, das bei 142° schmilzt.

0.1062 g Sbst.: 0.2971 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂N₂. Ber. C 76.36, H 5.44.
Gef. » 76.30, » 5.92.

Oxalyl-dibenzanilid.

Aus Benzanilid-imidchlorid und Kaliumoxalat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen, die bei 212—213° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1196 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 746 mm).

C₂₈H₂₀O₄N₂. Ber. C 75.00, H 4.45, N 6.26.
Gef. » 74.57, » 4.57, » 6.52.

Durch einstündiges Erhitzen auf 220—230° ging das Produkt unter Abspaltung je eines Moleküls Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in Benzoyl-diphenyl-benzamidin über, das nach dem Umkrystallisieren in Übereinstimmung mit früheren Angaben bei 172° schmolz.

0.0950 g Sbst.: 0.2863 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 0.3774 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1060 g Sbst.: 7.1 ccm N (20°, 755 mm).

C₂₆H₂₀ON₂. Ber. C 82.90, H 5.45, N 7.44.
Gef. » 82.20, 82.42, » 5.84, 5.64, » 7.60.

1.3050 g Sbst.: 0.070 g CO₂, 72 ccm CO (20°, 755 mm). — 0.5280 g Sbst.: 25.3 ccm CO₂, 24.9 ccm CO (18°, 759 mm).

Ber. CO₂ 9.82, CO 6.23.
Gef. » 5.80, 8.87, » 6.38, 5.45.

Oxalyl-dibenz-*o*-toluid.

Aus Benztoluid-imidchlorid und Kaliumoxalat. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Krystallen vom Schmp. 171—173°.

0.1468 g Sbst.: 0.4060 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1735 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 754 mm).

C₂₀H₂₄O₄N₂. Ber. C 75.63, H 5.04, N 5.88.
Gef. » 75.43, » 5.28, » 6.24

Di-oxalyl-*p*-nitro-benzanilid.

Aus *p*-Nitro-benzanilid-imidchlorid und Kaliumoxalat. Krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln, die unter Zersetzung bei 270° schmelzen.

0.1335 g Sbst.: 0.2018 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 771.5 mm).

C₁₀H₆O₈N₂ + H₂O. Ber. C 40.00, H 2.86, N 9.33.
Gef. » 41.23, » 2.97, » 9.34.

Beim Behandeln der wäßrigen Lösung des Stoffes mit Salzsäure scheidet sich nach längerer Zeit 4-Nitrophenyl-oxaminsäure in Form weißer Krystallfäden vom Schmp. 216° ab.

0.1006 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 743 mm).

C₈H₆O₅N₂. Ber. N 13.33. Gef. N 13.34.

Benzanilid.

Dieser Stoff wurde erhalten aus Benzanilid-imidchlorid und saurem oxalsaurem Kalium. Auf je ein Molekül entstand nahezu die für ein Molekül Kohlenoxyd und ein Molekül Kohlendioxyd berechnete Gasmenge.

0.3 g (1 Mol) saures Kaliumoxalat gab mit 2.3 g (1.1 Mol) Benzanilid-imidchlorid statt der berechneten 400 ccm, 358 ccm Gas, das zur Hälfte aus Kohlenoxyd, zur anderen Hälfte aus Kohlendioxyd bestand.

Berichtigung.

Jahrg. 47, Heft 16, S. 2976, im Titel lies: »R. Speitel« statt »J. Speitel«.