

**59. Peter Knudsen:****Notiz zur Frage der Benzoylierung des Methylendiacetamids.**

(Eingegangen am 22. Dezember 1925.)

In meiner vor etwa elf Jahren veröffentlichten Arbeit über das Methylendiamin<sup>1)</sup> zeigte ich, daß Salze dieser Base leicht erhalten werden konnten durch Verseifung des Methylendiformamids in der Kälte. Zur näheren Charakterisierung des Methylendiformamids wurde dieses nach Schotten-Baumann benzoyliert und dabei das durchaus beständige Methylendibenzamid erhalten. Zum Vergleich wurde versucht, das Methylendiacetamid in gleicher Weise zu benzoylieren; allein der Versuch mißlang. Statt der Benzoylverbindung wurde ein öliges Produkt erhalten, dessen Analysenzahlen sehr gut auf Methylendibenzoat stimmten. Beim Erstarren des Öles entstand eine Verbindung vom Schmelzpunkt 42–43°, während das Methylendibenzoat bei etwa 99° schmilzt. Hr. Prof. Späth in Wien machte mich nun darauf aufmerksam, daß der Schmelzpunkt des erstarrten Öles gut übereinstimmte mit dem des Benzoessäure-anhydrids, so daß große Wahrscheinlichkeit vorlag, daß das erstarrte Öl nichts weiter sei als diese Verbindung, deren Bildung bei der Benzoylierung ja leicht verständlich war.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Verbrennung der Substanz ausgeführt, welche 73.6% Kohlenstoff ergab. Da nun Methylendibenzoat 70.3% und Benzoessäure-anhydrid 74.3% Kohlenstoff verlangt, so kann nunmehr kein Zweifel bestehen, daß letztere Verbindung vorlag. Der Wasserstoffgehalt beider Verbindungen ist fast der gleiche und gibt keinen Entscheid über das Vorliegen der einen oder der andern Verbindung.

Die Abweichung von meinen eigenen, auf das Dibenzoat stimmenden Analysen erklärt sich leicht daraus, daß das von mir analysierte frisch destillierte Produkt höchst wahrscheinlich formaldehyd-haltig war, eine Annahme, die dadurch gestützt wird, daß in verschiedenen Proben der elf Jahre aufbewahrten festen Substanz mit Hilfe der Reaktion von Rimini noch deutlich Formaldehyd nachweisbar war. Ein Mol. Formaldehyd muß zusammen mit einem Mol. Benzoessäure-anhydrid genau die Analysenzahlen des Methylendibenzoats liefern. Bei dem relativ kleinen Molekulargewicht des Formaldehyds genügen wenige Milligramm dieser Verbindung, um bei der Analyse Methylendibenzoat vorzutäuschen. Bei der Aufbereitung der festen Verbindung ist alsdann eine genügende Befreiung derselben vom Formaldehyd eingetreten.

Hörup b. Sonderburg, den 20. Dezember 1925.

<sup>1)</sup> B. 47, 2698 [1914].