

### 258. L. Barth und C. Senhofer: Ueber Dibenzamid.

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cyanbenzol wurde zuerst von Buckton und Hofmann studirt, welche als Produkte dieser Reaction Sulfobenzoësäure und Benzoldisulfosäure erhielten. Später untersuchte A. Engelhardt die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Cyanbenzol und erhielt vornehmlich Sulfobenzaminsäure neben einem nicht weiter untersuchten, krystallinischen Körper<sup>1)</sup>. Aus mehrfachen Gründen schien es uns nun interessant auch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure auf Cyanbenzol zu prüfen und wir erhielten dabei als alleiniges Produkt eine Substanz, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften als Dibenzamid angesprochen werden muss. Zur Darstellung dieses, bisher noch unbekannten Derivates der Benzoësäure verfährt man am besten auf folgende Weise.

In ein inniges Gemisch von 7 Theilen Vitriolöl und 4 Theilen Phosphorsäureanhydrid, werden unter Umrühren langsam 7 Theile Cyanbenzol eingetragen und die Masse geschüttelt, bis sie homogen geworden ist, was unter kaum merklicher Temperaturerhöhung ziemlich bald der Fall ist. Man lässt dann einige Stunden stehen, giebt Wasser hinzu und überlässt die Lösung sich selbst. Nach einiger Zeit findet man die Flüssigkeit durchsetzt von einer Masse feiner Nadeln, die durch Filtration getrennt werden. Aus dem Filtrate kann man durch Aether noch eine gewisse Menge dieser Krystalle gewinnen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist der Körper vollkommen rein und hat namentlich einen anfangs deutlich wahrnehmbaren Bittermandelgeruch, der von etwas unzersetztem Cyanbenzol herrührte, vollständig verloren. Er stellt lange, dünne farblose Nadeln dar, die bei 144<sup>0</sup> schmelzen, beim höhern Erhitzen ohne zu sublimiren unter Braunwerden und Entwicklung eines Bittermandelgeruches sich zersetzen. Er löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, schwer in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln krystallisirt er besonders schön. Seine Reaction ist neutral. Bei der Analyse gab er folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	74.30	74.64	74.32	74.18	74.39
H	5.30	5.31	5.32	5.41	5.12
N	6.47	6.01	6.05	6.11	6.04

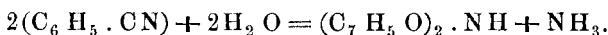
<sup>1)</sup> Spätere Mittheilungen von Engelhardt über denselben liegen nicht vor. Es ist möglich, dass derselbe unser Dibenzamid war.

Auf diese Zahlen lässt sich als mögliche Formel zunächst nur  $C_{14}H_{11}NO_2$  berechnen, welche verlangt:

C	74.67
H	4.89
N	6.22

Der Körper ist schwer zu verbrennen. Spuren unverbrannter Destillationsprodukte scheinen leicht ins Chlorcalcium zu gelangen und daher rührt es auch höchst wahrscheinlich, dass der Wasserstoff stets um ein Geringes zu hoch gefunden wurde.

Die angeführte Formel ist die des Dibenzamids  $(C_7H_5O)_2 \cdot NH$  und dasselbe muss sich nach der Gleichung gebildet haben:

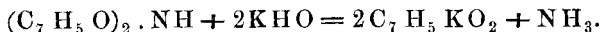


Leider konnten wir nicht constatiren, ob sich die neue Verbindung schon bei der Einwirkung des eingangs genannten Säuregemisches auf Cyanbenzol, oder erst nach erfolgter Zugabe von Wasser bildet. Versucht man nämlich die zähe Masse vor Wasserzusatz mit einem passenden Lösungsmittel z. B. trockenem Chloroform auszuziehen so erhält man nur geringe Quantitäten von unzersetztem Cyanbenzol und ausserdem keinen anderen Körper in Lösung und es ist zweifelhaft ob überhaupt schon Dibenzamid gebildet ist und nur vom Säuregemische hartnäckig zurückgehalten wird, oder nicht. Die Ausbeute an Dibenzamid ist übrigens eine sehr gute und steht nicht weit hinter den theoretisch geforderten zurück.

Kocht man dasselbe mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak und den Rückstand enthält, wie zu erwarten stand, benzoësaures Kali. Die aus dem Salze abgeschiedene Benzoëssäure zeigte nach dem Umkrystallisiren und Sublimiren einen Schmelzpunkt von  $120^{\circ}.5$  und gab bei der Verbrennung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.63	68.85
H	5.11	4.92.

Die Einwirkung von Kali erfolgt also nach folgender Gleichung:



Wir haben den Versuch, weil er mit einer Controle der Formel abgeben konnte, auch quantitativ ausgeführt.

1 Thl. Dibenzamid lieferte 0.0732 Thle. Ammoniak und 1.0841 Thle. Benzoëssäure.

Die Theorie verlangt 0.0755 Thle. Ammoniak und 1.0844 Thle. Benzoëssäure.

Endlich haben wir noch Metallderivate des Dibenzamids dargestellt. Wie voraus zu sehen war, lässt sich der mit Stickstoff verbundene Wasserstoff leicht durch Metalle ersetzen. Dibenzamid löst sich schnell und vollkommen in verdünnten Aetzlaugen.

Wir verwendeten verdünnte, reine (aus Natrium dargestellte) Natronlauge, schüttelten in der Kälte mit einem Ueberschusse von Dibenzamid, filtrirten vom ungelösten Theile des letztern und concentrirten das Filtrat.

Als bald erfüllte sich die Lösung mit hübschen, flimmernden Nadelchen, welche die reine Natriumverbindung darstellen. Beim langsamen Verdunsten erhielten wir sie auch in etwas massiveren, kurzen, verwachsenen Prismen. Die Verbindung ist auch in Aether löslich und krystallisirt daraus in zierlichen, baumartig verästelten Gebilden. Sie enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, das bei  $120^0$  entweicht. Gefunden 3.61 pCt., berechnet 3.52 pCt.

Die trockne Substanz zeigte folgenden Gehalt an Natrium.

Gefunden.		Berechnet für $(C_7 H_5 O)_2 N Na$ .
Na	9.50	9.31.

Die wässrige Lösung vom Natriumdibenzamid giebt mit den verschiedensten Metallsalzen Niederschläge.

Die Silberverbindung, durch Füllen mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisser oder schwach gelblicher, kaum krystallinischer Körper. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei  $100^0$  zeigte er folgenden Silbergehalt.

Gefunden.		$(C_7 H_5 O)_2 \cdot N \cdot Ag$
Ag	32.88	32.53.

Quecksilber-, Zink-, Blei-, Kupferdibenzamid, ähnlich wie die Silberverbindung dargestellt, sind käsige, bald krystallinisch werdende Niederschläge. Die erstgenannten sind weiss, die Kupferverbindung hellblau.

## 259. Willgerodt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### I.

#### Einwirkung von $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol auf eine alkoholische Schwefelwasserstoff-Anilinlösung.

Schon im Jahre 1870 erhielt ich im Berliner Universitätslaboratorium bei Einwirkung einer alkoholischen Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniumlösung auf  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol ausserordentlich schöne, gelbrothe Nadeln, die sich, wie sich bei meinen Forschungen im Freiburger Laboratorium ergab, nur dadurch gebildet hatten, dass meine Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniumlösung mit Anilin verunreinigt war. Die gereinigten, rothgelben Nadeln schmolzen bei  $155-156^0$  und repräsentirten das von Conrad Clemm<sup>1)</sup> 1869

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. 108, 319. — Ebendas. 109, 175.