

so muss ich doch Hrn. v. Miller gleichzeitig aufrichtig für die Liebenswürdigkeit danken, mit der er mich privatim auf mein Versehen aufmerksam gemacht und mir die Richtigstellung des Sachverhaltes sogar durch Ueberlassung werthvollen Materiales erleichtert hat.

378. Karl Bülow: Ueber die Einwirkung von Säureamiden auf Benzaldehyd.

[Mittheilung aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock.]

(Eingegangen am 3. August.)

Den Anstoss zu der nachstehenden Arbeit hat nicht die reine Chemie gegeben, sondern die Toxikologie. Hr. Prof. O. Nasse wollte die Entgiftung des Thierkörpers von bereits in den Geweben abgelagertem Phosphor versuchen durch Substanzen, welche bei ihrer Umwandlung zu dem Freiwerden von Sauerstoffatomen Veranlassung geben. Als eine solche Substanz war der Benzaldehyd erkannt worden¹⁾. Von den Erfolgen dieser Bemühungen sei hier nur erwähnt, dass das Einführen von Benzaldehyd sich als nicht unbedenklich für das lebende Thier erwies. Dasselbe gilt vom Hydrobenzamid. So wurde denn nach anderen, mehr geeigneten Benzaldehydderivaten gesucht. Zunächst bemühte ich mich, das Benzylidendiformamid darzustellen.

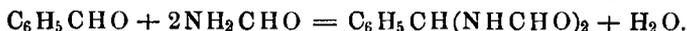
50 g Benzaldehyd wurden mit 50 g Formamid 24 Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die erhaltene bernstein-gelbe Flüssigkeit wurde dann wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Beim vierten Male erstarrte das unter dem Aether befindliche Oel zu einer weissen, flockigen Krystallmasse, von der der Aether und etwas unverändertes Formamid abgesogen wurde. Der so erhaltene Körper bildete, zunächst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt, weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 149—150°.

Analyse: Ber. für $C_7H_6(NHCHO)_2$.

Procente: C 60.63, H 5.62, N 15.77.

Gef. » » 60.20, » 5.76, » 15.78.

Die Reaction ist also verlaufen gemäss der Gleichung:



Das Benzylidendiformamid ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Es reducirt alkalische Silberlösung.

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt es in seine Componenten. Salzsäure (0.1 pCt.) spaltet bereits bei

¹⁾ Sitzungsber. der naturforsch. Ges. zu Rostock 1891, pag. 16.

Zimmertemperatur aus der wässrigen Lösung Benzaldehyd ab. Wesentlich anders verläuft die Reaction, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Kocht man 50 g Formamid mit der gleichen Menge Benzaldehyd 2 Stunden lang am Rückflusskühler, so färbt sich die Masse tiefbraun. Im Kühlrohr setzt sich Ammoniumcarbonat in geringer Menge ab, und beim Erkalten scheidet sich ein fester Körper aus.

Derselbe wurde abgesogen und zunächst mit Aether ausgekocht, wobei die Hauptmenge als weisses lockeres Pulver zurückblieb. Aus dem Aether schied sich ein gelblich gefärbter Körper ab, der, aus Eisessig umkrystallisirt, in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 246—247° erhalten wurde.

Derselbe erwies sich identisch mit dem zuerst von Erdmann¹⁾ und dann von Japp und Wilson²⁾ und Braun und Meyer³⁾ dargestellten Tetraphenylpyrazin.

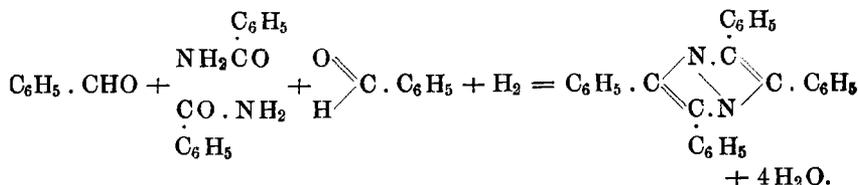
Analyse: Ber. für $C_{28}H_{20}N_2$.

Procente: C 87.46, H 5.22, N 7.31.

Gef. » » 87.09, » 5.34, » 7.18.

Dasselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver rother, in concentrirter Salzsäure mit gelbrother Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert wieder ab.

Die Bildung des Tetraphenylpyrazins wird man sich in der Weise verlaufend denken müssen, dass zunächst die immer im Benzaldehyd vorhandene, bezw. durch Kochen desselben entstehende Benzoëssäure auf das Formamid einwirkt, unter Bildung von Benzamid. 2 Moleküle Benzamid treten dann mit 2 Molekülen Benzaldehyd unter Abspaltung von Wasser zusammen, wobei der Wasserstoff, welcher durch die Oxydation eines weiteren Moleküls Benzaldehyd bei Gegenwart von Wasser verfügbar wird, die Reaction vollendet.



Das nach dem Ausziehen mit Aether als Hauptreactionsproduct zurückbleibende weisse Pulver bestand aus mikroskopisch kleinen Nadeln. Es schmolz über 300° (306—330°), sublimirte unzersetzt, war unlöslich in Wasser und äusserst schwer löslich in Alkohol und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Nur siedender Eisessig nahm eine geringe Menge desselben auf, die sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausschied.

¹⁾ Ann. d. Chem. 135, 181.

²⁾ Journ. of Chem. Soc. 1886, I, 825.

³⁾ Diese Berichte 21, 1269.

Wie aus dem Schmelzpunkt und auch aus der Analyse der auf diese Weise erhaltenen Producte:

Procente: C 74.01—75.84, H 5.72—5.96, N 7.56—7.09.

hervorgeht, liegt hier nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zweien vor, die sich bei annähernd gleicher Löslichkeit schwer von einander trennen lassen. Doch werde ich die Versuche in dieser Richtung fortsetzen und hoffe in Kurzem darüber berichten zu können.

Tribenzylamin, das nach Seelig¹⁾ bei der Einwirkung von Formamid auf Benzaldehyd entstehen soll, habe ich nicht nachweisen können.

In ganz analoger Weise findet die Einwirkung von Acetamid auf Benzaldehyd statt.

Erhitzt man gleiche Mengen von Benzaldehyd und Acetamid im Wasserbade längere Zeit oder kocht man dies Gemisch nicht länger als 2 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man wesentlich das von Roth²⁾ dargestellte Benzylidendiacetamid. Dasselbe schmilzt bei 240—241°. 100 Theile Wasser lösen bei 100° 3 Theile, bei 20° 1 Theil der Substanz.

Kocht man dagegen das Reactionsgemisch 5—7 Stunden, so wird Benzylidendiacetamid garnicht oder doch nur in ganz geringer Menge gebildet. Das Hauptreactionproduct bildet dann auch hier ein weisses, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver, das nur in siedendem Eisessig und Amylalkohol wenig löslich ist. Dasselbe sublimirt unzersetzt. Der Schmelzpunkt liegt über 360°.

Analyse: Gef. Procente: C 76.61, H 6.38, N 6.95.

Es liegt hier aber auch wohl noch ein Gemisch verschiedener Körper vor.

Daneben entsteht Tetraphenylpyrazin.

Ebenso erhält man auch beim längeren Kochen von Benzaldehyd und Benzamid neben dem von Roth³⁾ auf diese Weise erhaltenen Benzylidendi-benzamid ein weisses, unzersetzt sublimirendes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in heissem Eisessig unlöslich ist. Der Schmelzpunkt desselben liegt über 360°.

Analyse: Gef. Procente: C 77.00, H 5.72, N 6.29.

Daneben entsteht ebenfalls, jedoch in geringerer Menge wie bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf die Säureamide der Fettreihe, das Tetraphenylpyrazin.

¹⁾ Organische Reactionen und Reagentien, Stuttgart 1892, pag. 469.

²⁾ Ann. d. Chem. 154, 72.

³⁾ Ann. d. Chem. 154, 76.