3. Ueber einige Derivate des p-Amidobenzophenons; von *Paul Dinglinger*.

Das zu den folgenden Versuchen verwandte p-Amidobenzophenon oder p-Benzoanilin wurde nach dem von Doebner¹⁾ angegebenen Verfahren durch zehnstündiges Erhitzen von Phtalanil mit Benzoylchlorid und wenig Chlorzink auf 180° und Zerlegen des so gebildeten p-Benzoylphtalanils mit alkoholischem Kali erhalten:

Aus 200 g Anilin wurden etwa 120 g reines p-Amidobenzophenon gewonnen.

p-Benzophenylhydrazon,

Das Phenylhydrazon wird erhalten durch einstündiges Erhitzen von p-Amidobenzophenon mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Es bildet glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 169°, löslich in heissem Alkohol und in Chloroform.

0,3234 g gaben 0,9390 CO₂ und 0,1750 H₂O.

0,3108 g „ 40,6 ccm Stickgas bei 25° und 758 mm Druck = 0,04517 g N.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ N ₃	Gefunden
C	79,44	79,18
H	5,92	6,01
N	14,63	14,62

¹⁾ Doebner, diese Annalen **210**, 266.

p-Benzophenylsuccinimid,

Dieser Körper entsteht durch Zusammenschmelzen eines fein gepulverten Gemisches von Bernsteinsäureanhydrid und *p*-Benzoanilin in molekularen Verhältnissen; er krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, mattgelben Prismen vom Schmelzpunkt 175°; in Alkohol und Chloroform löslich.

I. 0,2870 g gaben 0,7703 CO₂ und 0,1242 H₂O.

II. 0,1972 g „ 8,50 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck
= 0,009775 g N.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃	I.	II.
C	73,11	73,19	—
H	4,65	4,80	—
N	5,01	—	4,94

p-Benzophenyloxaminsäureester,

In der Absicht, das Benzophenyloximid darzustellen, wurde je 1 Mol. *p*-Benzoanilin und Oxalester im Rohre einige Stunden auf 200° erhitzt. Die ausgeschiedene Krystallmasse, aus Weingeist umkrystallisirt, erwies sich indess als Benzophenyloxaminsäureester; derselbe bildet weisse Blättchen vom Schmelzp. 112°, löslich in Aether, Weingeist und siedendem Wasser.

0,1837 g gaben 0,4626 CO₂ und 0,0866 H₂O.

0,1654 g „ 6,90 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck =
0,00793 g N.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₃ NO ₄	
C	68,68	68,67
H	5,05	5,23
N	4,71	4,82

p-Benzophenylmethyleurethan, C₆H₅CO.C₆H₄NH.COOC₂H₅.

Ueberlässt man gleiche Moleküle von Benzoanilin und Chlorkohlensäuremethylester, gelöst in absolutem Alkohol,

12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst, so scheidet sich die Hälfte des Benzoanilins als Chlorhydrat aus, während das Benzophenylmethyleurethan gelöst bleibt. Durch Eindampfen der filtrirten Lösung und mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man den Körper in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpt. 155° . Derselbe ist in Wasser schwer, leichter in Aether und Alkohol löslich.

0,1975 g gaben 0,5101 CO_2 und 0,0928 H_2O .

0,1841 g „ 9,10 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck = 0,0103 g N.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	
C	70,59	70,43
H	5,09	5,22
N	5,49	5,62

p-Benzophenylisocyanat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CO}$.

Das Benzophenylmethyleurethan zerlegt sich beim Schmelzen in der Retorte leicht in Methylalkohol und Benzophenylisocyanat. Letzteres, mit verstärkter Flamme rasch überdestillirt, bildet ein gelbes Oel, welches in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrt. Die gepulverte Substanz, in Benzol gelöst, scheidet sich nach dem Verdunsten des letzteren als gelbes, körniges Pulver vom Schmelzpt. 201° aus; auch in Aether ist sie löslich, in Petroläther unlöslich; beim Aufbewahren zersetzt sich der Körper theilweise. Aethylalkohol führt ihn in das *p*-Benzophenyläthyleurethan über, welches von Doebner²⁾ früher dargestellt worden ist.

0,1931 g gaben 0,5351 CO_2 und 0,0758 H_2O .

0,1612 g „ 8,60 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck = 0,00992 g N.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$	
C	75,33	75,57
H	4,03	4,36
N	6,27	6,30

²⁾ Doebner, diese Annalen **210**, 273.

Dibenzophenylharnstoff, $\text{CO}=(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5)_2$.

Analog der Umwandlung des Phenylisocyanats mittelst Anilin in Diphenylharnstoff, die A. W. Hofmann kennen lehrte, lässt sich aus dem Benzophenylisocyanat (5 g) durch einstündiges Erhitzen mit Benzoanilin (5 g) in Benzollösung am Rückflusskühler der Dibenzophenylharnstoff darstellen:

Derselbe scheidet sich nach dem Abdampfen des Benzols krystallinisch aus, wird zur Entfernung des überschüssigen Benzoanilins mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann aus Weingeist umkrystallisirt. Er bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 189° , ist leicht in Alkohol und Chloroform löslich, schwieriger in Aether und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Derselbe Körper bildet sich noch glatter durch Einleiten der Dämpfe von Chlorkohlenoxyd in die siedende Lösung des Benzoanilins in wasserfreiem Benzol.

0,2113 g gaben 0,5973 CO_2 und 0,0914 H_2O .

0,2254 g „ 12,50 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck = 0,01447 g N.

	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	77,14	77,09
H	4,76	4,80
N	6,66	6,42

p-Benzophenylsenföl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

Zur Gewinnung des p-Benzophenylsenföls wurde der aus Benzoanilin und Schwefelkohlenstoff nach den Angaben von Doebner³⁾ dargestellte Dibenzophenylsulfoharnstoff mit der dreifachen Menge einer Phosphorsäurelösung von 1,7 spec. Gew. aus einer Retorte rasch überdestillirt und zwar in kleinen Portionen; das übergelbende gelbe Oel von ausgesprochenem Senfölgeluch erstarrt grösstentheils. Dasselbe löst sich sowohl in

³⁾ Doebner, diese Annalen **210**, 273.

Aether als auch in Benzol und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösungen in Krystallen vom Schmelzp. 122° aus. Die Bildung erfolgt nach dem Schema:

Das abgespaltene Benzoanilin bleibt als Phosphat in der Retorte zurück.

0,2063 g gaben 0,5305 CO₂ und 0,0747 H₂O.

0,1745 g „ 8,75 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck = 0,01008 g N.

0,4127 g gaben nach Carius 0,3918 BaSO₄ = 0,0538 S.

	Berechnet für C ₁₄ H ₉ NOS	Gefunden
C	70,29	70,13
H	3,76	4,02
N	5,87	5,80
S	13,39	13,03

p-Benzophenylsulfoharnstoff, C₆H₅COC₆H₄NHCSNH₂.

Wie alle Senföle lagert auch das Benzophenylsenföle leicht Amine an unter Bildung von Sulfoharnstoffen. Mit Benzoanilin verbindet es sich wieder zu Dibenzophenylsulfoharnstoff, mit Ammoniak zu Benzophenylsulfoharnstoff. Zur Darstellung des letzteren wurden 3 g Benzophenylsenföle in Weingeist gelöst und mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak einige Stunden am Rückflusskühler gekocht; nachdem die Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt war, schied sich beim Erkalten der Benzophenylsulfoharnstoff in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzp. 198° ab. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und Benzol schwer, in Alkohol leicht löslich.

0,1826 g gaben 0,4385 CO₂ und 0,0785 H₂O.

0,1557 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 15° und 763 mm Druck = 0,01697 g N.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ OS	Gefunden
C	65,62	65,49
H	4,69	4,76
N	10,91	10,98

p-Benzoanilid der *p*-Benzoanilidocinnamethylameisensäure,

Nach Analogie der anderen aromatischen Amine liess sich beim Erhitzen des *p*-Benzoanilins mit Aldehyden und Brenztraubensäure die Bildung einer α -Alkyl-*p*-benzoylcinchoninsäure erwarten:

Es wurde demnach eine Lösung von 10 g Benzoanilin in 150 ccm absolutem Alkohol mit 6 g Brenztraubensäure und 5 g Benzaldehyd mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Es scheidet sich in nahezu quantitativer Ausbeute ein krystallinischer Körper aus, der indess keine Säure, sondern neutral ist und aus Eisessig in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpt. 180° krystallisirt. Auch in Benzol und Chloroform ist er löslich.

Der Analyse zufolge ist er der Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ entsprechend zusammengesetzt.

0,1887 g gaben 0,5586 CO_2 und 0,0864 H_2O .

0,1530 g „ 6,70 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck = 0,007815 g N.

	Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	80,89	80,73
H	4,86	5,08
N	5,24	5,12

Die Substanz ist als das Benzoanilid der Benzanilidocinnamethylameisensäure aufzufassen, gebildet nach der Formelgleichung ⁴⁾:

⁴⁾ Doebner, diese Annalen **242**, 269.

Umwandlung des p-Amidobenzophenons in Benzanilid.

Schliesslich mag noch eine nicht uninteressante molekulare Umlagerung des *p*-Benzoanilins in Benzanilid Erwähnung finden. Erhitzt man nämlich *p*-Benzoanilin mit der fünffachen Menge trocknen Chlorzinks über freier Flamme zum Schmelzen, so entsteht neben anderen Zersetzungsproducten, wie z. B. Benzoëssäure, ein nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 158° schmelzender Körper von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Benzanilids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NHC}_6\text{H}_5$, der durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 60° leicht in Benzoëssäure und Anilin gespalten werden konnte.

0,1124 g gaben 0,3302 CO_2 und 0,0600 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$	Gefunden
C	79,18	80,11
H	5,58	5,93

Es muss dahingestellt bleiben, ob hier eine directe molekulare Umlagerung vorliegt oder eine primäre Zerlegung des *p*-Amidobenzophenons in Benzoëssäure und Anilin und in zweiter Phase eine Vereinigung dieser Componenten zu Benzanilid.