leicht in diesen diäthylirten Aether umwandeln. Die nach längerem Kochen neutral reagirende Flüssigkeit wurde eingedampft, mit Aether extrahirt und dieser Auszug verdunstet, worauf eine krystallinische Masse zurückblieb. Die abgepressten, aus Petroläther umkrystallisirten und alsdann bei 101 bis 102° schmelzenden Krystalle ergaben bei der Analyse folgende mit der Formel des Cinnamyläthyläthers genau übereinstimmende Zahlen :

0,161 g gaben 0,44 CO₂ und 0,1205 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₂ O ₃	Gefunden
C	74,45	74,53
H	8,03	8,31.

Ueber Metaamidobenzamid :

von *Hugo Schiff*.

(Eingelaufen den 14. Februar 1883.)

Gemengte Nitrobenzoësäuren wurden nach der Griess'schen Methode als Barytsalze getrennt und die Metasäure mit einer äquivalenten Menge von Phosphorchlorid behandelt. Nachdem das Product allmählich auf 140° erhitzt worden, um es vom größten Theil des Phosphoroxychlorids zu befreien, wurde es in dünnem Strahl und unter Umrühren in ziemlich starkes, abgekühltes, wässeriges Ammoniak gegossen und nach einigen Stunden das krystallinische Nitrobenzamid abfiltrirt. Mit Wasser gewaschen und daraus umkrystallisirt, wurde das Nitrobenzamid dann durch farbloses Schwefelammonium in Amidobenzamid übergeführt. Bei Anwendung von reiner Benzoësäure geben diese Operationen eine fast theoretische Ausbeute und sehr leicht zu reinigende Producte. Aus Toluol dargestellte

(chlorhaltige) Benzoësäure ergibt dagegen bedeutende Verluste und es entstehen harzige Körper, welche die Reinigung ausserdem sehr erschweren. Die angegebene Darstellung des Nitrobenzamids ist auch derjenigen aus Nitrobenzoëäther bei Weitem vorzuziehen. Letztere Methode liefert zwar sogleich ein sehr hübsches Product; aber in der Kälte nimmt die Reaction längere Zeit in Anspruch und in der Wärme erleidet man durch Bildung von Ammoniaksalz einen bedeutenden Verlust.

Die Amidobenzamide, $\text{NH}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--CO--NH}_2$

enthalten zwei in ihren chemischen Functionen wesentlich verschiedene Amidgruppen und diese Verschiedenheit zeigt sich in sehr ausgesprochener Weise gegenüber Aldehydgruppen. Während die letzteren sehr leicht auf die im Benzolkern angenommene Amidgruppe einwirken, greifen sie die Säureamidgruppe nur sehr schwierig an. Die in Wasser löslichen Aldehyde setzen sich bereits in verdünnter wässriger Lösung mit dem in Wasser gelösten Metaamidobenzamid um. In solcher Weise geben die Aldehyde der Essigsäure, der Buttersäure und der Valeriansäure sogleich oder nach wenigen Minuten farblose Verbindungen, welche sich als feine Pulver abscheiden und sich bei Luftzutritt gelb und zuletzt mehr oder weniger intensiv roth färben.

Von den eben erwähnten Verbindungen habe ich nur ein mit sehr verdünnten (5 pC.) wässrigen Lösungen dargestelltes Acetaldehydderivat analysirt, um zu sehen, ob auch bei Gegenwart einer überwiegend grossen Wassermenge die Verbindung unter Abscheidung von Wasser vor sich gehe. Es ist dies in der That der Fall. Die betreffende Verbindung bildet sich nach dem Schema ;

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
I.	0,2390	0,5630	0,1295
II.	0,2562	0,6040	0,1384
III.	0,2400	0 5661	0,1365.

Hieraus berechnet sich in Procenten :

	I.	II.	III.	Formel
C	64,23	64,36	64,32	64,43
H	6,05	6,01	6,30	6,04.

Das Präparat III war nach zweimaliger Reinigung aus Alkohol intensiv soharlachroth gefärbt.

Die Derivate der drei oben erwähnten Aldehyde sind nur sehr wenig in Wasser, aber in jedem Verhältniß in Alkohol löslich. — Bei Oxydation mit chromsäurehaltiger Salpetersäure tritt eine schnell verschwindende violette Färbung auf. — Während die Amidobenzamide bei Behandlung mit Furfurol-lösung jene prachtvoll gefärbten Derivate geben, wie ich sie früher mit aromatischen Amidosäuren erhalten habe, tritt diese Reaction mit den eben erwähnten Aldehydderivaten des Amidobenzamids nicht mehr ein. Auch basische Eigenschaften fehlen gänzlich. Der Aldehydrest ist also in die basische Amidgruppe eingetreten und die Verbindung hat demnach die Constitution :

Werden diese Verbindungen in geschlossenem Rohr mit den betreffenden Aldehyden auf 100 bis 120° erhitzt, so erfolgt weitere Wasserabscheidung, indem die Aldehydreste nun in die Säureamidgruppe eintreten. Mit den genannten drei Aldehyden habe ich aber keine dieser Verbindungen in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten können. Weit besser charakterisirte Verbindungen erhält man unter gleichen Verhältnissen mit aromatischen Aldehyden, und mit diesen ist es mir gelungen, verschiedene Aldehydreste in die verschieden functionirenden Amidgruppen einzuführen.

Vermischt man eine gesättigte wässrige Lösung von

Salicylaldehyd mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Metaamidobenzamid, so scheiden sich alsbald glänzende gelbliche Nadeln eines Salicylderivats ab, welches in Alkohol und in warmem Wasser reichlich löslich ist. Die wässerige Lösung enthält die Verbindung theilweise dissociirt und durch längeres Kochen mit Wasser kann man sie zum grofsen Theil in ihre Constituenten zerlegen. Man kann auch zu wässerigen Lösungen gelangen, welche sowohl bei Zusatz von überschüssigem Aldehyd als auch bei Zusatz von Amid eine weitere Abscheidung gestatten. Gerade diese an der Grenze der Abscheidung sich befindenden Lösungen setzten oft die prachtvollsten goldgelben glatten Nadeln der neuen Verbindung ab. Dieselbe entspricht der Formel :

0,2312 g gaben 0,5929 CO_2 und 0,1054 H_2O = 69,94 pC. C und 5,06 pC. H; berechnet 70,0 pC. C und 5,0 pC. H.

Das aus Wasser krystallisirte und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Präparat schmolz bei 186° . Die aus Alkohol krystallisirten Präparate haben ein weniger schönes Ansehen und zeigen gewöhnlich einen um mehrere Grade niedrigeren Schmelzpunkt.

In die eben beschriebene Verbindung, welche als *Orthoxybenzylamidobenzamid* bezeichnet werden kann, können noch weitere Aldehydreste eingeführt werden, wenn die betreffenden Aldehyde bei höherer Temperatur einwirken. Wendet man z. B. Benzaldehyd an und läfst das Salicylderivat mit demselben am Rückfluskühler kochen, so scheidet sich reichlich Wasser ab und nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden erstarrt das Ganze zu einer festen gelben, undeutlich krystallinischen Masse. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff so gut wie nicht löslich und kann daher leicht von überschüssigem Benzaldehyd befreit werden.

Ich habe nur ein einziges gutes Lösungsmittel für die benzylierte Verbindung aufgefunden, nämlich Phenol. Hierin ist sie aber derart löslich, daß sich selbst aus concentrirteren Lösungen beim Erkalten nichts mehr abscheidet. Man kann indessen die Verbindung in kleinen gelblichen Schuppen erhalten, wenn man als Lösungsmittel ein Gemisch von 2 Vol. Phenol und 1 Vol. absoluten Alkohols anwendet. Die hieraus krystallisirte und noch mit Alkohol gewaschene Verbindung ist nicht unzersetzt schmelzbar, sondern verkohlt bei höherer Temperatur, ist aber sonst viel stabiler gegen Reagentien als das Salicyl-derivat des Amidobenzamids.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht nicht, wie man erwarten könnte, einem Benzylderivat von der Formel :

sondern es tritt noch ein weiteres Wassermolecul aus und die Analyse ergibt die Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$. Zwei verschiedene Präparate ergeben folgende Werthe :

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
I.	0,2490	0,6953	0,1091
II.	0,2361	0,6585	0,1040

und daraus in Procenten :

	I.	II.	$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$	$\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_4$
C	76,16	76,10	76,36	73,94
H	4,86	4,89	4,73	4,93.

Bei der Unlöslichkeit der Verbindung ist es nicht durch bestimmte Reactionen erweislich, daß der Wasseraustritt auf Kosten der beiden Phenolhydroxyle statt hat. Aber als zu Gunsten einer solchen Annahme sprechend kann die Thatsache betrachtet werden, daß beim Kochen mit Acetanhydrid keine bloße Substitution stattfindet, sondern direct 1 Mol. Anhydrid in die Verbindung eintritt. Die Reaction erfolgt nur langsam. Läßt man einen Tag lang mit stark überschüssigem Acetanhydrid kochen, so erfolgt allmählich Lösung und beim Erkalten krystallisirt nichts mehr aus, auch nachdem man den größten Theil des Anhydrids abdestillirt hat. Löst man nun

die Masse in heißem Alkohol, so fällt die Acetverbindung beim Erkalten der Lösung als gelbes Krystallpulver, später in Form kleiner Nadeln heraus. Die aus obigen beiden Präparaten der Benzylverbindung bereiteten Acetylderivate ergaben bei der Analyse :

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
I.	0,2741	0,7165	0,1233
II.	0,2410	0,6354	0,1054,

und daraus in Procenten :

	I.	II.	C ₃₅ H ₂₈ Ac ₂ N ₄ O ₄	C ₃₅ H ₂₄ Ac ₂ N ₄ O ₇
C	71,8	71,9	71,8	73,8
H	5,0	4,9	4,9	4,7.

Wird die Verbindung in schwach erwärmter concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung unter Zusatz von etwas Wasser und Alkohol zum Kochen erhitzt, so entwickelt sich Essigäther. Die Verbindung zersetzt sich gegen 220° unter Aufblähen und theilweiser Schmelzung.

Bei Zersetzung des Acetylderivats mit verdünntem warmen wässerigen Ammoniak hoffte ich die Verbindung C₃₅H₂₈N₄O₄ abscheiden zu können, aber wider Erwarten entsteht hierbei wiederum die um ein Wassermolecul ärmere Verbindung mit 76 pC. C. Es treten dabei nur geringe Mengen von Nebenproducten auf.

1,937 g Acetylderivat gaben 1,541 der ursprünglichen Verbindung C₃₅H₂₈N₄O₈, während man der Rechnung nach 1,634 erhalten sollte.

Wird der Alkohol, welcher zur Abscheidung der Acetylverbindung aus ihrer Essigsäurelösung gedient hat, durch Destillation entfernt, so scheidet sich zuerst noch eine kleine Menge dieser Verbindung ab. Der Alkohol enthält dann noch eine andere, darin sehr lösliche Verbindung, welche man zunächst durch Wasser ausfällt und durch Lösen in wenig warmem Weingeist weiter reinigt. Diese zweite Verbindung bildet sich bei den Acetylierungen immer nur in kleiner Menge. Mit von verschiedenen Operationen herrührenden Fractionen erhielt ich folgende analytische Werthe :

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
I.	0,2411	0,6234	0,1100
II.	0,2510	0,6520	0,1180
III.	0,2600	0,6723	0,1158
IV.	0,2430	0,6277	0,1152.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile :

	I.	II.	III.	IV.
C	70,52	70,84	70,52	70,40
H	5,07	5,22	4,95	5,20.

Diese Zahlen stehen der Zusammensetzung des Salicylamidobenzamids (70 pC. C und 5 pC. H) sehr nahe. Aber beide Verbindungen sind wesentlich verschieden. Das vorliegende Product ist nicht in Wasser löslich, giebt weder beim Kochen mit Wasser noch mit verdünnter Salzsäure Salicylaldehyd, wohl aber eine geringe Menge von Benzaldehyd. Bei geeigneter Behandlung konnte daraus kein Essigäther erhalten werden. Nach Oxydation mit Schwefelsäure und wenig Kaliumdichromat entsteht aber auf Zusatz von Weingeist Benzoëäther. Endlich schmilzt die Verbindung schon bei 115 bis 118°. — Die kleinen mir zu Gebote stehenden Mengen erlaubten eine eingehendere Untersuchung nicht. Am Wahrscheinlichsten ist es, daß diese Verbindung durch einfache Abspaltung des Salicylaldehydrestes aus der benzylirten Verbindung entstanden ist und also der Formel entspräche :

welche mit 70 pC. C und 5,5 pC. H sich den gefundenen Werthen sehr annähert. Es müßte dann aber eine von den oben beschriebenen kohlenstoffreicheren und wasserstoffärmeren Verbindungen in geringer Menge beigemischt gewesen sein. Es ist noch zu bemerken, daß die Verbindung sich nicht mit Säuren vereinigt und in weingeistiger Lösung nicht die rothe Furfurolreaction giebt, so daß der Benzaldehydrest sehr wohl auch in die beiden anderen Amidgruppen eingetreten sein könnte.

Ein *Glycosid* des oben beschriebenen Salicylamidobenz-

amids wird erhalten, wenn man 1 Th. Metaamidobenzamid und 2 Th. Glycosalicylaldehyd (Helicin) mit 10 Th. warmen Wassers löst und die beim Erkalten sich abscheidende Krystallmasse mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält in dieser Weise sphärische Aggregate von farblosen oder schwach gelblichen Blättchen einer ziemlich complexen Verbindung :

0,7435 g lufttrockene Verbindung verloren bei 110° 0,0615 Wasser
= 8,27 pC; 2 H₂O entspricht 8,22 pC.

Beim Trocknen über Schwefelsäure entweicht nur die Hälfte des Wassers.

1,5595 g solcher Substanz verloren bei 100 bis 110° 0,0658 Wasser
= 4,23 pC.; H₂O entspricht 4,28 pC.

0,2460 g über Schwefelsäure getrocknet ergaben 0,5156 CO₂
= 57,15 pC. C, berechnet 57,14 pC.; 0,1276 H₂O
= 5,76 pC. H, berechnet 5,72.

Die so getrocknete Verbindung nimmt in feuchter Luft wieder ein Molecul Wasser auf :

1,3680 g nahmen auf 0,0575 Wasser = 4,20 pC., für H₂O berechnet
sich 4,28 pC.

Beim Trocknen über Schwefelsäure nimmt die Verbindung eine gelbe Farbe an. Bei 112,5 bis 113° schmilzt die wasserfreie Verbindung zu einem gelben Glas, welches beim Uebergießen mit Wasser sogleich opak wird, sich aber vollständig in warmem Wasser löst und wieder daraus krystallisirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entweicht Salicylaldehyd und die Lösung enthält Glycose neben salzsaurem Metaamidobenzamid.

Metaamidobenzamid verbindet sich unter Wasserabscheidung mit *Isatin*, wenn man äquimoleculare Mengen beider Verbindungen in weingeistiger Lösung am Rückfluschkühler erhitzt. Die Verbindung bildet bei langsamer Abscheidung gröfsere orangefarbene Krystalle, bei rascher Abscheidung ein gelbes schweres Krystallpulver, welches in Wasser und in

Weingeist wenig löslich ist. Aus einer Mischung von Essigsäure und Alkohol erhält man gelbe, übereinander gelagerte kleine Tafeln. Die Zusammensetzung entspricht der Formel :

0,1530 g gaben 0,3807 CO_2 = 67,86 pC. C, berechnet 67,92 pC.;
0,0609 H_2O = 4,41 pC. H, berechnet 4,15 pC.

Das *Isatamidobenzamid* fängt bei 280° unter Braunfärbung zu schmelzen an, aber gleich darauf erfolgt Zersetzung, indem sich die Verbindung unter Gasentwicklung stark aufbläht.

Sie löst sich nur schwierig und unter Wasserabscheidung in kochendem Benzaldehyd. Wird die beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrende Substanz mit Alkohol ausgewaschen, der Rückstand in Eisessig gelöst und über diese Lösung etwa das doppelte Volum Alkohol geschichtet, so scheidet sich allmählich ein gelbes Krystallpulver ab, welches beim Kochen mit Salzsäure Benzaldehyd entwickelt. Für eine Verbindung

erhielt ich übrigens einen bedeutenden Ueberschufs an Wasserstoff.

0,2545 g gaben 0,6718 CO_2 = 71,98 pC. C, berechnet 71,8 pC.;
0,1080 H_2O = 4,70 pC. H, berechnet 4,2 pC.

Die Verbindung verhält sich vollkommen indifferent und bei der Schwierigkeit, dieselbe rein und gut krystallisirt zu erhalten, habe ich mich nicht weiter mit derselben beschäftigt.

Werden die Verbindungen, welche das Metaamidobenzamid mit Aldehyden oder mit Helicin bildet, mit Anilin erwärmt, so tritt der Anilinrest ($\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) geradezu an den Aldehydrest und es wird Amidobenzamid zurückgebildet, welches aus der Reactionsmasse mit Wasser ausgeschüttelt werden kann. Die Reaction erfolgt ganz einfach nach der Gleichung :

Das Anilin wirkt weder unter diesen Verhältnissen, noch

direct auf Amidobenzamid ein. — Auch das Isatamidobenzamid wird durch Anilin in gleicher Weise, wenngleich etwas schwieriger, zersetzt.

Eine ganz ähnliche Umwandlung erfolgt auch beim Kochen von Anilin mit Phtalamidobenzamid :

wobei Phenylphtalimid gebildet wird.

Phtalamidobenzamid erhält man leicht durch Zusammenschmelzen von 6 Th. Amidobenzamid mit 7 Th. Phtalsäureanhydrid und zweimalige Krystallisation des Products aus einer gröfseren Menge kochenden Alkohols, woraus es in Bündeln von feinen farblosen Nadeln krystallisirt. In Wasser ist es kaum löslich.

0,2231 g gaben 0,5529 CO_2 = 67,60 pC. C, berechnet 67,67 pC.;
0,0763 H_2O = 3,80 pC. H, berechnet 3,76 pC.

Es schmilzt bei 240 bis 241° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Dieses Phtalamidobenzamid ist das Amid der von Gabriel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 2262) beschriebenen Phtalamidobenzoësäure. Für letztere fand ich den Schmelzpunkt 282 bis 284°, also etwas höher als Gabriel beobachtete, nämlich 276°. Es ist aber doch ohne Zweifel dieselbe Verbindung. Kleine Mengen von Verunreinigungen, z. B. von Phenylphtalimid, können den Schmelzpunkt leicht sogar um 20 bis 25° erniedrigen. — Die Einwirkung von Anilin und von einigen Amiden auf Phtalamidobenzoësäure ist in letzter Zeit in meinem Laboratorium von A. Piutti studirt worden. Er ist dabei zu einigen interessanten Resultaten gelangt, über welche er in Kürze nähere Mittheilung machen wird.

Florenz, Universitätslaboratorium.