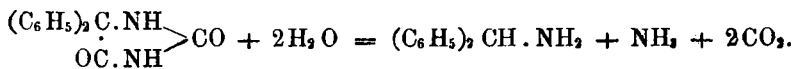


55. Heinrich Biltz und Karl Seydel: Eine neue Darstellung von Diphenyl-amido-methan (Benzhydryl-amin).

(Eingegangen am 6. Februar 1911.)

In der Literatur sind viele Darstellungsweisen für Diphenyl-amido-methan, $(C_6H_5)_2CH.NH_2$, zu finden; sie sind meist aber nicht bequem. Gelegentlich einer Untersuchung des 5.5-Diphenylhydantoin's fanden wir einen neuen Weg, der aus leicht zugänglichem Ausgangsmaterial in guter Ausbeute zu Diphenylamidomethan führt: es entsteht beim Verschmelzen von 5.5-Diphenylhydantoin mit Kaliumhydroxyd,



Diese neue Spaltung des Diphenylhydantoin's besitzt außer ihrem präparativen auch ein theoretisches Interesse: sie beweist die Stellung der beiden Phenyle am selben Kohlenstoffatome des Diphenylhydantoin's¹⁾.

5.5-Diphenyl-hydantoin.

Diphenylhydantoin wird bequem durch Kochen einer mit Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzten Lösung von Benzil und Harnstoff in Alkohol und Ausfällen der mit Wasser verdünnten und dann filtrierten Lösung mittels Kohlendioxyd erhalten²⁾. Wir haben die Bedingungen ausprobt, unter denen diese Umsetzung am günstigsten verläuft.

Eine siedende Lösung von 5 g Natrium in 600 ccm Alkohol wurde mit 12 g Harnstoff (etwa $1\frac{1}{2}$ Mol.) und nach dessen Lösung mit 25 g Benzil versetzt. Nach halbstündigem Kochen wurde die Hälfte des Alkohols abdestilliert, und der Rückstand mit etwa 2 l Wasser und etwas Natriumacetat versetzt. Am nächsten Tage wurde das ausgeschiedene Diphenyl-Acetylen-diurein (etwa 8 g) abgesaugt und das Filtrat mit Kohlendioxyd gesättigt. Es fielen 20–21 g Diphenylhydantoin in kleinen Krystallen aus. Zur Reinigung wurde das Präparat entweder mit verdünnter Natronlauge gelöst und das Filtrat mit Kohlendioxyd gefällt; oder es wurde aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert.

Wurde weniger Harnstoff genommen, so sank die Ausbeute an Diurein, die an Diphenylhydantoin stieg aber nicht; nur war das Diphenylhydantoin durch anderweitige Umsetzungsprodukte des Benzils verunreinigt. Bei Verwendung von mehr Harnstoff stieg die Diurein-Ausbeute noch etwas, die an Diphenylhydantoin blieb aber dieselbe.

Diphenyl-amido-methan.

Als Apparat zur Darstellung wurde ein Fraktionierkolben von etwa 100 ccm Inhalt mit 4–5 cm weitem und etwa 15 cm langem Halse verwandt, dessen

¹⁾ H. Biltz, B. 41, 1379 [1908].

²⁾ H. Biltz, B. 41, 1391 [1908].

Destillierrohr nahe dem oberen Ende des Halses angesetzt war. Der Hals war mit Asbestpapier umwickelt und oben mit einem Kork verschlossen, durch den ein mechanisch anzutreibender Rührer und ein Gaseinleitungsrohr in den Apparat führten.

In diesem Kolben wurden 10 g Diphenylhydantoin, 100 g zerkleinertes Kaliumhydroxyd und 2 ccm Wasser durch ein Ölbad zunächst auf etwa 230° angewärmt, wobei zwei flüssige Schichten entstanden. Diese wurden nunmehr durch den Rührer innig gemischt. Während die Temperatur langsam bis auf 300° gesteigert wurde, destillierten Wasser und die Base über. Ihr Übergehen wurde durch einen Strom kohlendioxydfreier Luft, der durch den Apparat geleitet wurde, erleichtert. Das Destillat kondensierte sich in einem vorgelegten, mit Wasser gekühlten Kölbchen. Nach etwa 1/2 Stunde war die Spaltung beendet und die Hauptmenge überdestilliert; alles überzutreiben, erschien nicht zweckmäßig, weil Kolben und Rührer dabei durch die Schmelze zu stark angegriffen werden. Es wäre bei Verwendung eines Metallapparates vorzuziehen.

Nach Abkühlen wurde der Rückstand mit Wasser gelöst und ausgeäthert. Beim Durchschütteln des ätherischen Auszuges mit wenig chlorwasserstoffhaltigem Wasser ging die — nicht beträchtliche Menge — Base in die wäßrige Lösung. Nunmehr wurde diese mit der salzsauren Lösung des Destillats vereinigt und die Mischung auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei blieben annähernd 8 g salzsaures Benzhydrylamin (ber. 8.7 g) fast rein zurück; durch Krystallisieren aus Wasser konnte das Salz leicht völlig gereinigt werden. Schmp. 280° am kurzen Thermometer¹⁾. Es löste sich in Alkohol, Eisessig und Wasser leicht; durch Chlorwasserstoff wurde die Löslichkeit in Wasser stark herabgesetzt. In Benzol, Chloroform, Ligroin und Essigester löste es sich nicht.

0.1351 g Sbst.: 0.3528 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.2441 g Sbst.: 14.0 ccm N (21°, 753 mm). — 0.2187 g Sbst.: 0.1428 g AgCl. — 0.1714 g Sbst.: 0.1113 g AgCl.

C₁₃H₁₄NCl. Ber. C 71.0, H 6.4, N 6.4, Cl 16.1.

Gef. » 71.2, » 6.7, » 6.5, » 16.2, 16.1.

Bei Darstellung der freien Base muß Kohlendioxyd sorgfältig fern gehalten werden, da sie sich sonst sofort trübt. Sie wurde durch Ausäthern einer stark alkalisch gemachten Lösung des salzsauren Salzes, Trocknen der Ätherschicht mit festem Kaliumhydroxyd und Abdestillieren des Äthers gewonnen. Die erhaltene Base sott unter 763 mm Druck bei Verwendung eines abgekürzten Thermometers bei 305.0° (Th. i. D.). Da Benzophenon (Sdp. 305.44° A. Jaquerod, E. Wassmer, B. 37, 2533 [1904] bei 760 mm) am gleichen Thermometer und im gleichen Apparate bei 760 mm Druck den Sdp. 306.8° zeigte, so beträgt die Korrektur des benutzten Thermometers —1.4°. Demnach

¹⁾ R. Leuckart und E. Bach, B. 19, 2130 [1886] gaben 270° an; ebenso M. Busch und L. Leefhelm, J. pr. [N. F.] 77, 14 [1908]. Diese Angaben beziehen sich wohl auf lange Thermometer.

ist der korrigierte Siedepunkt von Benzhydrylamin **303.6°**, auf Wasserstoff-Thermometer bezogen.

Pikrat. Wir stellten das noch nicht beschriebene pikrinsaure Salz her, und zwar durch Mischen wäßriger Lösungen von 2 g Base und 2.5 g Pikrinsäure und Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Salzes aus heißem Wasser. Feine tiefgelbe Nadelchen. Schmp. 205—206° (Zers.). Es löste sich ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol und Essigester, sehr wenig in Chloroform und Benzol und kaum in Ligroin.

0.1557 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 768 mm).

$C_{19}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 13.6. Gef. N 13.6.

5.5-Diphenyl-thiohydantoin verhält sich bei der Kalischmelze wie Diphenylhydantoin. Wurde dabei die Temperatur 300° eingehalten, so entstand quantitativ Diphenylamidomethan. Wurde aber bei nur 260° verschmolzen, so sank die Ausbeute an Diphenylamidomethan; dafür ließ sich durch Ansäuern der alkalischen Lösung Diphenyl-hydantoin erhalten. Schmp. 287°; ebenso Mischschmelzpunkt. Die Analyse ergab:

0.2327 g Sbst.: 0.6081 g CO_2 , 0.1022 g H_2O . — 0.2965 g Sbst.: 28.9 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 71.4, H 4.8, N 11.1.

Gef. » 71.3, » 4.9, » 11.2.

Daraus folgt, daß schmelzendes Kaliumhydroxyd Diphenylthiohydantoin zunächst zu Diphenylhydantoin entschweifelt¹⁾, worauf letzteres zu Diphenylamidomethan gespalten wird.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

56. Th. Zincke und J. Kempf: Über Schwefelderivate des *p*-Kresols.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. Februar 1911.)

Die Schwefelderivate des *p*-Kresols stimmen im allgemeinen mit denen des *o*-Kresols²⁾ überein; nach zwei Richtungen hin finden aber doch bemerkenswerte Unterschiede statt. So spaltet das Perbromid der *para*-Reihe (IX.) leicht Bromwasserstoff ab und geht in eine Verbindung über, welche in die Klasse der von Auwers und von Zincke eingehend untersuchten Pseudobromide gehört; sie muß durch Formel XV ausgedrückt werden. Weiter ist das Brom-

¹⁾ Vergl. H. Biltz, B. 42, 1792 [1909].

²⁾ B. 44, 185 [1911].