

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniak.

Von

Dr. V. Lehmann.

(Aus dem Laboratorium von Professor Baumann)
(Der Redaction zugegangen am 7. August 1892.)

Seitdem Schotten¹⁾ gezeigt hat, dass Benzoylchlorid bei Gegenwart von Wasser und Alkali auf Körper, welche Amid- oder Imid-Gruppen enthalten, so einwirkt, dass Benzoylverbindungen gebildet werden, ist das Benzoylchlorid zur Darstellung von Benzoylverbindungen auf ähnlichem Wege von Baum und von Baumann und Anderen verwendet worden. Es hat sich als ein sehr empfindliches Reagens für die Abscheidung von mehrwerthigen Alkoholen und insbesondere von Diaminen [Baumann und v. Udránszky²⁾, Hinsberg und v. Udránszky³⁾] erwiesen. Seitdem ist das Benzoylchlorid ein viel gebrauchtes Reagens geworden.

Den früher genannten Autoren scheint es nicht bekannt gewesen zu sein, dass schon vor längerer Zeit Berthelot⁴⁾ das Benzoylchlorid zur Bildung von Benzoësäure-Aethylester derart verwendet hat, dass er eine wässerige Lösung von Weingeist mit Benzoylchlorid und mit Kalilauge behandelte, eine Einwirkung, welcher auch die Bildung von Aetherschwefelsäure aus Phenolkalium und Kaliumpyrosulfat analog ist. Das letztere geht mit Wasser fast augenblicklich in das primäre Sulfat über, welches zur Bildung von Schwefelsäure-

¹⁾ Schotten u. Baum, Ber. d. D. chem. Ges., Bd. XVII, S. 2545; Bd. XXI, S. 2538.

²⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. IX, S. 465.

³⁾ Ebend., Bd. XIII, S. 562.

⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 254, S. 252.

⁵⁾ Zeitschrift f. Chemie, 1871, S. 471; Compt. rend., Bd. 73, S. 496.

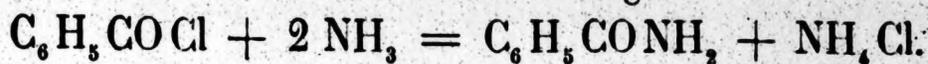
äthern unter genannten Umständen nicht mehr dienen kann, das Benzoylchlorid dagegen wird viel schwerer und langsamer durch Wasser zerlegt, als das Kaliumpyrosulfat, wie wohl Jeder beobachtet hat, der mit beiden Substanzen zu thun hatte.

Noch viel früher hat Laurent¹⁾ das Benzoylchlorid in ähnlichem Sinne verwendet, indem er bei seiner Einwirkung (in alkoholischer Lösung) auf wässriges Ammoniak die Bildung reichlicher Mengen von Benzamid beobachtet hat. Diese Einwirkung scheint später nicht mehr untersucht worden zu sein. Und doch ist es nicht ohne Interesse, zu erfahren, wie diese Reaction verläuft, im Hinblick darauf, dass bei der Anwendung des Benzoylchlorids in der Harnanalyse die Bedingungen für die Bildung von Benzamid gegeben sind.

Baumann und v. Udránszky (l. c.) haben bei der Behandlung von menschlichem Harn mit Benzoylchlorid und Natronlauge nie die Abscheidung von Benzamid beobachtet, dagegen hat Roos²⁾ bei der Untersuchung von Thierharn, welcher grössere Mengen Ammoniak enthielt, eine sehr reichliche Abscheidung von Benzamid gefunden.

Ich habe deshalb einige Versuche über die von Laurent angegebene Reaction angestellt. Das Ergebniss der Versuche lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Ammoniak wird bei jeder Concentration des Ammoniaks Benzamid in reichlicher Menge gebildet. Aus verdünnten Lösungen findet dabei keine Abscheidung von Benzamid mehr statt, es lässt sich aber das Reactionsproduct der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entziehen. Lösungen, die weniger als 1% Ammoniak enthalten, geben keine so gute Ausbeute, als Concentrationen zwischen 1% und 10%. Bei diesen verläuft die Reaction fast quantitativ im Sinne der Gleichung:



Hier wirkt also ein Theil des wässrigen Ammoniaks ganz so wie das Alkali in den oben genannten Versuchen.

¹⁾ Handbuch der Chemie von Gmelin, 4. Aufl., Heidelberg 1859, Bd. VI, S. 114.

²⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XV, S. 513.

Die Bestimmung des Benzamids geschah bei den folgenden Versuchen in der Weise, dass das auskrystallisirte Benzamid abfiltrirt und der in der wässerigen Lösung enthaltene Theil des Benzamids der — eventuell noch eingedampften — Flüssigkeit durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzogen wurde.

Dass das Benzamid aus der wässerigen Lösung durch wiederholtes Schütteln mit Aether völlig gewonnen werden kann, zeigt der folgende Versuch.

Vorversuch. 0,2850 gr. Benzamid wurden in 100 cbcm. Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak auf dem Wasserbade gelöst. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der Aether bis auf ein geringes Volumen abdestillirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Rückstand von 0,2710 gr. Benzamid.

Versuch 1. 300 cbcm. 1procentiges Ammoniak wurden mit 3 cbcm. (= 3,6 gr.) Benzoylchlorid geschüttelt, bis die Flüssigkeit nur noch nach Ammoniak roch. Es erfolgte hierbei eine geringe Abscheidung. Die Flüssigkeit wurde dann — zusammen mit der geringen ausgeschiedenen Menge Benzamid — bis etwa auf ein Viertel ihres Volumens eingedampft, wobei durch Zusatz von ein wenig Ammoniak die alkalische Reaction bewahrt blieb. Die nach dem Erkalten auskrystallisirte Substanz wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und gewogen und durch Bestimmung des Schmelzpunktes als reines Benzamid erkannt. Die Flüssigkeit wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Substanz gewogen und — wie auch in allen folgenden Versuchen — durch Schmelzpunktbestimmung mit Benzamid identificirt. Die ganze erhaltene Menge Benzamid betrug 2,6120 gr. Die wässerige Lösung ergab, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, 0,2290 gr. Benzoësäure.

Versuch 2. Eben so wie Versuch 1. Es wurden 2,6415 gr. Benzamid erhalten.

Versuch 3. 40 cbcm. 10procentiges Ammoniak wurden mit 10 gr. Benzoylchlorid geschüttelt, wobei sich eine starke Abscheidung von Benzamid ergab, welches abfiltrirt wurde.

Die Flüssigkeit wurde wie in den vorigen Versuchen weiter behandelt. Es wurden 7,4770 gr. Benzamid und 1,0785 gr. Benzoësäure gewonnen.

Versuch 4. 2000 cbcm. $\frac{1}{10}$ procentiges Ammoniak mit 2 cbcm. (= 2,4 gr.) Benzoylchlorid geschüttelt, lieferten 1,3695 gr. Benzamid und 0,3855 gr. Benzoësäure.

Ich stelle die Ergebnisse im Folgenden tabellarisch zusammen:

Menge des angewandten Benzoylchlorids.	Menge und Concentration des angewandten Ammoniaks.	Absolute Menge des erhaltenen Benzamids.	Menge des Benzamids in Procenten der theoretischen Ausbeute.	Absolute Menge der erhaltenen Benzoësäure.	Menge der Benzoësäure in Procenten des angewandten Benzoylchlorids.
3,6 gr.	300 cbcm. von 1 %	2,6120 gr.	83,9 %	0,2290 gr.	6,4 %
3,6 gr.	300 cbcm. von 1 %	2,6415 gr.	84,9 %	—	—
10 gr.	40 cbcm. von 10 %	7,4770 gr.	86,5 %	1,0785 gr.	10,8 %
2,4 gr.	2000 cbcm. von 0,1 %	1,3695 gr.	66,1 %	0,3855 gr.	16 %

Zu diesen Bestimmungen ist noch besonders zu bemerken, dass der Werth der Benzoësäure durch eine fehlerfreie Bestimmung ermittelt worden ist, während das abgeschiedene Benzamid immer vor der Wägung mit Wasser ausgewaschen wurde. Es geht daraus hervor, dass immer ein kleiner Theil des gebildeten Benzamids verloren ging, dass somit die wirkliche Ausbeute an Benzamid in den drei ersten Versuchen ohne Zweifel mehr als 90 % der theoretischen Ausbeute betragen haben muss.

Man wird deshalb für die Darstellung des Benzamids zweckmässig zu dem alten Verfahren von Laurent zurückkehren, da die Ausbeute hierbei mindestens nicht schlechter ist, als nach Gerhardt's Verfahren¹⁾ bei der Anwendung

¹⁾ Handbuch der Chemie von Gmelin, 4. Aufl., Bd. VI, S. 114.

von kohlsaurem Ammon, bei welcher man nach E. Fischer¹⁾ nur ca. 70% der theoretischen Ausbeute erhält.

Versucht man denjenigen Theil des Ammoniaks, welcher bei der Einwirkung auf das Benzoylchlorid nur als Alkali wirkt, durch Natronlauge zu ersetzen, so könnte man erwarten, eine noch grössere Ausbeute an Benzamid zu erhalten, wie dies z. B. bei der Bildung der Benzoylverbindungen der Diamine aus verdünnten wässerigen Lösungen der Fall ist. Indessen hat der Versuch diese Erwartungen keineswegs bestätigt. Vielmehr wirkt die Gegenwart der Natronlauge der Bildung des Benzamids entgegen. Eine Erklärung dieser Thatsache ergibt sich wohl aus der relativ leichteren Verseifbarkeit des Benzamids gegenüber den Benzoylverbindungen der Diamine (und auch der mehrwerthigen Alkohole), welche mit Natronlauge lange Zeit gekocht werden können, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass, wenn nicht grössere Mengen von Ammoniak im Harne enthalten sind, bei der Behandlung des Harns mit überschüssiger Natronlauge und Benzoylchlorid Benzamid überhaupt nicht gebildet wird.

Der quantitative Verlauf dieser Einwirkung ergibt sich aus den folgenden Versuchen.

Versuch 5. 300 ccm. 1procentiges Ammoniak mit 3 ccm. Benzoylchlorid und 12 ccm. 10procentiger Natronlauge geschüttelt, lieferten 2,3895 gr. Benzamid = 76,8% der theoretischen Ausbeute.

Versuch 6. Derselbe Versuch, mit 50 ccm. Natronlauge angestellt, ergab 1,9440 gr. Benzamid = 62,5% der theoretischen Ausbeute.

Man sieht aus vorstehenden Versuchen, dass, je mehr Natronlauge verwendet wird, um so weniger Benzamid bei der Reaction entsteht.

Ich habe nun ferner, da die Benzoylirung von Ammoniakderivaten des Harns auf dem eingeschlagenen Wege noch nicht

¹⁾ Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.

genauer untersucht war, Versuche mit Harnstoff und mit Kreatinin angestellt.

Der Harnstoff lieferte selbst in 30procentiger Lösung beim Schütteln mit Benzoylchlorid weder für sich, noch bei Zusatz von Natronlauge Benzoylharnstoff. —

Beim Schütteln einer 5procentigen Kreatininlösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge zeigte sich eine Abscheidung, deren Menge aber für die weitere Untersuchung zu gering war. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Aether nichts aufgenommen.

Es scheinen sich also auch die Guanidinderivate nur schwierig zu benzoyliren¹⁾, was noch dadurch bestätigt wird, dass bei mehrstündigem Erwärmen von Kreatinin und Benzoylchlorid auf 150° neben braunen öligen Massen ein grosser Theil des Kreatinins unverändert zurückblieb.

Bei der Verwendung des Benzoylchlorids in der Harnanalyse ist also eine Einwirkung auf Harnstoff oder Kreatinin ausgeschlossen.

¹⁾ Eine ähnliche Erfahrung hat Thiele beim Versuche, das Nitroguanidin zu benzoyliren, gemacht. Lieb. Ann., Bd. 270, S. 21.
