Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

119. Über Hippenylisocyanat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N : CO$ ¹⁾;

von

Theodor Curtius.

Die Reaktionen, welche die Säureazide bei der Einwirkung von Alkohol (Urethanbildung) oder von Wasser (Harnstoffbildung) oder beim Erhitzen für sich bzw. in einem indifferenten Medium mit oder ohne Brom (Isocyanatbildung) erleiden, verlaufen sämtlich unter Entwicklung von Stickstoff bei gleichzeitiger molekularer Umlagerung. Sie unterscheiden sich von der sogenannten Hofmannschen Reaktion, welche die Umlagerung der Säureamide bei Gegenwart von Alkali und Brom zu sonst analogen Endprodukten betrifft, dadurch, daß man von einem fertigen Körper, dem Säureazid, $R \cdot CO \cdot N_3$, ausgeht, welches schon bei der Einwirkung von reinem Wasser oder Alkohol das Umlagerungsprodukt ergibt, während das Säureamid mit Brom und Alkali angegriffen werden muß. Die außerordentliche Leichtigkeit und Glätte, mit der die Umwandlung dieser Azide, namentlich bei der Einwirkung von Alkohol in die Urethane, bei allen bisher untersuchten Säuren mit beliebiger Basizität und mit beliebigen Kohlenstoffketten verläuft, zeichnet die Curtiussche Reaktion in praktischer Hinsicht besonders aus.

Während bei letzterer die vorhergesehene intermediäre Isolierung eines Isocyansäureesters bei Anwendung der notwendigen Reagenzien im allgemeinen nicht erfolgen konnte²⁾,

¹⁾ Das Radikal $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)'$, das in dem umgelagerten Hippursäuremolekül enthalten ist, soll kurz „Hippenyl“ genannt werden; vergl. auch die frühere Betrachtungsweise, dies. Journ. [2] 52, 262, Anm. 1 (1895).

²⁾ E. Mohr, dies. Journ. [2] 72, 297 (1905), gelang es, bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf Benzamid Phenylisocyanat mit Wasserdämpfen überzutreiben, das dann allerdings schnell im Destillat in Diphenylharnstoff überging.

war die Umwandlung der Säureazide in die Isocyanate, da bei derselben hydrolytische Einwirkung völlig ausgeschlossen werden konnte, selbstverständlich, wie dies schon aus meinen ältesten Untersuchungen über das Benzazid und Hippurazid hervorgeht. Herr R. Stoermer hat dann bereits vor einer Reihe von Jahren mir mitgeteilt, daß er die Darstellung von Isocyanaten aus Säureaziden auf Grund meiner Untersuchungen weiter zu verfolgen gedenke: Er hat über eine Reihe von diesbezüglichen Arbeiten mit seinen Schülern aber erst in neuerer Zeit kurz referiert¹⁾, nachdem G. Schroeter²⁾ in längeren Ausführungen noch einmal auseinandergesetzt hatte, daß bei der Umlagerung der Säureazide der Isocyansäureester als Zwischenprodukt aufzufassen ist und wirklich isoliert werden kann.

Da das Verhalten des Hippurazids beim Erhitzen für sich oder in benzolischer Lösung für mich von besonderem Interesse ist, habe ich meine alten, sehr unvollständigen³⁾ Untersuchungen hierüber einer Revision unterzogen, bei dieser Gelegenheit aber auch meine alte Darstellung von Carbanil und Dibromcarbanil aus Benzazid von neuem geprüft.

Phenylisocyanat aus Benzazid.

1894 habe ich die Entstehung der Carbanile aus den Säureaziden in einer allgemeinen Abhandlung über die Hydrazide und Azide organischer Säuren in folgenden Sätzen zusammengefaßt:⁴⁾

„Brom setzt sich mit Benzoylazid beim Kochen mit Chloroformlösung nach der Gleichung:

in Carbanildibromid und Stickstoff um. Das Carbanildibromid zerfällt beim Erwärmen in bekannter Weise in Brom und Carbanil:

¹⁾ Ber. 42, 3133 (1909). ²⁾ Ber. 42, 2336 (1909).

³⁾ Siehe die diesbezügliche Bemerkung, dies. Journ. [2] 52, 261 (1895).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 50, 290 u. ff. (1894).

Auch durch ätherische Salzsäure können einige Säureazide unter Stickstoffentwicklung in carbanilartige Körper umgewandelt werden.

So entsteht aus Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$, mit ätherischer Salzsäure nach der Gleichung:

ein sehr beständiges Hippurcarbanilchlorhydrat¹⁾."

Speziell für Benzazid wird die Darstellung und Identifizierung des Carbanils in einer speziellen Abhandlung über Benzazid wie folgt beschrieben:²⁾

„Benzazid und Brom.

Benzazid wird durch Kochen mit ätherischer Jodlösung nicht angegriffen. Brom in Chloroform bewirkt dagegen nach der Gleichung:

unter Umlagerung Überführung in das schon bekannte Carbanildibromid und Stickstoff.

Äquimolekulare Mengen von Benzazid und Brom werden in viel Chloroform gelöst und am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe im Reagensglas nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nicht mehr verpufft. Verdunstet man das Chloroform nach beendeter Reaktion in der Kälte, so bleiben, ohne wesentlichen Verlust an Brom, leicht veränderliche Krystalle zurück, welche zweifellos dem Carbanildibromid, $C_6H_5N:COBr_2$, angehören. Denn, destilliert man das Chloroform ab, so gehen, namentlich gegen Ende der Operation reichliche Mengen Brom mit über. Es hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, welche zum großen Teil zwischen 140° – 170° überdestilliert. Durch nochmaliges Fraktionieren wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 158° – 168° siedete. Dieselbe besaß den thränenreizenden Geruch des Carbanils, dessen Siedepunkt bei 166° liegt.³⁾

Zur Identifizierung mit Carbanil wurde die eine Hälfte

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 270 (1895).

²⁾ Das. [2] 52, 215 (1895); vgl. auch Ber. 27, 780 (1894).

³⁾ Ber. 18, 764.

des erhaltenen Öles mit Wasser, die andere mit reinem Anilin behandelt. Im ersteren Falle entstand unter Kohlensäureentwicklung Carbanilid, im letzteren Falle vereinigten sich die Komponenten sofort zu einer weißen, festen Masse, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls reinen Diphenylharnstoff vom Schmelzp. 235° ergab. Beide Produkte wurden durch Salzsäure in Anilinsalz und Kohlensäure übergeführt.

Diese Einwirkung von Brom auf Benzazid verläuft nicht glatt; denn in dem Rückstande, aus welchem das Carbanil abdestilliert wurde, befanden sich noch höher siedende Körper, welche wahrscheinlich der substituierenden Wirkung des Broms ihre Entstehung verdanken.“

Carbanildibromid, $C_6H_5.N\{COBr_2$.

Diese Verbindung ist bei den angegebenen früheren Versuchen durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung nicht in reinem Zustand erhalten worden. Man gewinnt sie, wenn man das bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung mit Brom in Chloroformlösung gekochte Azid im Exsiccator schließlich nochmals unter Zusatz von etwas überschüssigem Brom vorsichtig eindunstet. Bequemer entsteht das Dibromid aus dem nach den Angaben von Schroeter durch Kochen des Azids mit Benzol leicht zu erhaltenden fertigen Carbanil, wie schon Gumpert¹⁾ 1885 beobachtet hat.

Darstellung: 10 g Phenylisocyanat werden in 50 ccm Chloroform gelöst und in einer Kältemischung allmählich 20 g Brom (Theorie für 1 Mol. Brom 13,45 g) unter Umrühren zufließen gelassen. Die plötzlich erstarrende Masse wird abgepreßt, mit etwas Chloroform gewaschen und auf Ton im Vakuum über Kali getrocknet, wobei das überschüssige Brom völlig wegdunstet. Bei guter Kühlung tritt bei der Reaktion keine Bromwasserstoffentwicklung ein.

0,3140 g gaben nach Carius 0,4186 g AgBr.

Ber. für $C_7H_5ONBr_2$ (279): Gef.:

Br 57,35 56,73 %.

Carbanildibromid bildet farblose Krystalle, welche bei

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 296 (1885).

144° schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es unzersetzt. Beim Aufbewahren im Exsiccator beginnt es allmählich Bromwasserstoff zu entwickeln. Beim Überhitzen der Dämpfe zerfällt es glatt in Bromwasserstoff und

p-Bromcarbanil, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CO}.$ ¹⁾

7 g Carbanildibromid wurden im Fraktionskölbchen im Paraffinbad langsam erhitzt. Allmählich trat Bromwasserstoffentwicklung ein, die immer lebhafter wurde. Ein Teil des Dibromids sublimierte unzersetzt (Schmelzp. 142°). Bei 140° begann die ganze Masse zu schmelzen, wobei sich lebhaft Bromwasserstoff entwickelte. Das längere Zeit geschmolzen gehaltene Produkt wurde zweimal im Vakuum überdestilliert und siedete unter 14 mm Druck bei 158°. Farblose, stechend riechende Nadeln vom Schmp. 42°. Der Körper ist p-Bromcarbanil.

0,2468 g gaben bei 20° und 749 mm 16,1 ccm N.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{ONBr}$ (198):

Gef.:

N

7,07

7,29 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das p-Bromcarbanil in das bekannte p-Bromphenylurethan, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, und den Di-p-bromphenylharnstoff, $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})_2\text{CO}$ übergeführt.

Die Substanz wurde in absolutem Alkohol gelöst, etwas erwärmt und im Vakuum eingeunstet. Das Urethan krystallisierte in langen, in Alkohol und Äther sehr leicht löslichen Nadeln vom Schmp. 81° aus.²⁾

Durch Kochen mit Wasser entstand der in der Hitze kaum lösliche, ebenfalls von Curtius und Portner bereits erhaltene Harnstoff. Nadeln, löslich in heißem Eisessig; Schmp. 270° unter Zersetzung.³⁾

Bildung von Carbanil aus Benzazid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Je höher die Temperatur des indifferenten Lösungsmittels ist, um so schneller ist die Abspaltung des Stickstoffs aus dem Säureazid beendet. Die Mittel müssen vollkommen trocken und alkoholfrei sein.

Durch kochenden Äther wird Benzazid nur sehr allmäh-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 297 (1885).

²⁾ Curtius u. Portner, dies. Journ. [2] 58, 201 (1898).

³⁾ Ebenda, S. 202: Schmp. 274°.

lich angegriffen; beim Eintragen in siedendes Xylol verpuffen manche Azide geradezu unter Carbanilbildung. Außer durch Benzol läßt sich die Zersetzung sehr gut durch reines Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff herbeiführen.

2 g Benzazid brauchten beim Kochen in 50 ccm reinem Chloroform (Siedep. 61,5°) 6 Stunden, bis die Gasentwicklung beendet war, beim Kochen mit ebensoviel Tetrachlorkohlenstoff (Siedep. 77°) 4½ Stunden. Man erhält nahezu die berechnete Menge Stickstoff.

Hippenylisocyanat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N : CO$, aus
Hippurazid.

Die Darstellung des Hippenylisocyanats und sein Verhalten findet sich bereits in einer Arbeit von mir aus dem Jahre 1895 beschrieben.¹⁾ Die Beobachtung von Derivaten, welche Hippurazid unter Abspaltung von Stickstoff liefert, wurde in einer Zeit gemacht, „ehe bekannt war, daß die Azide, wenn sie auf andere Körper unter Stickstoffentwicklung reagieren, eine wesentliche Umlagerung erfahren.“²⁾ Ich habe daher dieses Kapitel einer neuen Bearbeitung unterzogen und nunmehr alle dahin gehörigen Reaktionen, die zum Teil nicht uninteressant sind, klargelegt. Hippenylisocyanat wurde zuerst durch vorsichtiges Verpuffen von Hippurazid, dann durch Kochen von Hippurazid in benzolischer Lösung erhalten. „Nach dem Erkalten der Lösung schied sich die Substanz in prächtigen, farblosen Blättern vom Schmp. 98° aus.“ In der damaligen Veröffentlichung hat die Substanz unbegreiflicher Weise die empirische Formel $C_6H_5N_2O$ — d. i. Hippenylisocyanat weniger H_2O — erhalten, während die darunter stehende Analyse die richtige Formel $C_6H_5N_2O_2$ ergibt.³⁾

Zweckmäßig wird zur Darstellung von Hippenylisocyanat reines Hippurazid verwendet. Man krystallisiert das frisch bereitete, im Vakuum 24 Stunden lang getrocknete Hippurazid aus kochendem absolutem Äther um; es krystallisiert daraus in schönen, seideglänzenden Nadeln, welche sich beim Aufbewahren nicht verändern und bei 98° (Vorsicht!) schmelzen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 261 ff. (1895).

²⁾ Das. [2] 50, 289 ff. (1894).

³⁾ Das. [2] 52, 265 (1895).

0,1299 g gaben bei 19° und 754 mm 31,4 ccm N.

Ber. für $C_9H_8O_2N_4$ (204):		Gef.:
N	27,40	27,43 %.

Reines Hippurazid wird mit der 10fachen Menge trockenem Benzol auf dem Wasserbad erhitzt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung geht die Substanz in Lösung. Das entwickelte Gas trübte weder Barytwasser noch salpetersaures Silber. 2,0 g Hippurazid gaben, mit Benzol gekocht, im Verdrängungsapparat 260 ccm Gas bei 16° und 754 mm, entsprechend 14,62 % N; berechnet 13,73 % N. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, wird von etwaigen Spuren Dihippenylharnstoff (kaum zu vermeidende Feuchtigkeit) abfiltriert, die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert und dann im Vakuum-exsiccator weiter verdunstet. Das prächtig in langen, rechtwinkligen Tafeln auskrystallisierende Hippenylisocyanat wird von der letzten Mutterlauge abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Schmp. 96°. Bei schnellem Erhitzen kann der Schmelzpunkt bis 98° steigen. Ausbeute bis zu 94 %.

0,3317 g gaben 0,7455 g CO_2 .

0,2603 g gaben bei 20° und 750 mm 37,3 ccm N.

Ber. für $C_9H_8O_2N_2$ (176):		Gef.:
C	61,36	61,30 %
N	15,90	16,10 „

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung.

I. Durch Gefrierpunktserniedrigung:

0,1751 g gaben in 19,0 g Benzol 0,270° Erniedrigung.

II. Durch Siedepunktserhöhung:

1. 0,1926 g gaben in 18 g Benzol 0,158° Erhöhung.

2. 0,3777 g gaben in 18 g Benzol 0,275° Erhöhung.

3. 0,5324 g gaben in 18 g Benzol 0,368° Erhöhung.

M Ber. 176. Gef. I. 174 II. 1. 176 2. 199 3. 209.

Die Substanz ist also monomolekular, doch scheint sie sich bei zunehmender Konzentration zu polymerisieren.

Hippenylisocyanat wird auch durch Kochen von Hippurazid in reinem alkoholfreiem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Besonders beim Kochen mit letzterem tritt schnell äußerst lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Beim Abkühlen der Lösungsmittel krystallisiert das Isocyanat in prächtigen Nadelchen vom Schmp. 96° aus.

In der eingeeengten Mutterlauge finden sich geringe Mengen einer in Nadelchen vom Schmp. 130° krystallisierenden Substanz, welche sauer reagiert.

In der alten Arbeit habe ich eine Reihe von vorläufigen¹⁾ Versuchen über die Einwirkung sehr verschiedener Körper auf Hippurazid beschrieben, bei denen zunächst unter Abspaltung von Stickstoff, wie wir jetzt wissen, die Bildung von Hippenylisocyanat eintreten mußte. Die früheren Angaben sind nach dem folgenden auf Grund erneuter Versuche richtig zu stellen.

Salzsaures Hippenylisocyanat,
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N : CO, HCl$.

Die früheren, richtigen Angaben²⁾ sind, wie folgt, zu ergänzen.

Hippurazid wird in trockenem Benzol gekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht. In das klare Filtrat (von Spuren Harnstoff) wird unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Sofort scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der rasch abgesaugt, mit etwas Benzol gewaschen und über Kali im Vakuum getrocknet wird.

0,1205 g gaben bei $18,5^{\circ}$ und 751 mm 14,2 ccm N.

0,2714 g gaben nach Carius 0,1794 g AgCl.

Ber. für $C_6H_5O_2N_2Cl$ (212,5):		Gef.:
N	13,18	13,34 %
Cl	16,70	16,35 „

Salzsaures Hippenylisocyanat bildet feine, weiße Nadelchen, die bei 130° zu sintern beginnen, aber erst bei 174° sich unter Salzsäureabspaltung zersetzen. An der Luft ist das Salz beständig. In kaltem Wasser löst es sich leicht auf und kann vorsichtig daraus umkrystallisiert werden. Silbernitrat fällt schon in der Kälte große Mengen von Chlorsilber. Beim Erwärmen mit Wasser tritt unter Salzsäureabspaltung und Kohlensäureentwicklung Bildung von Dihippenylharnstoff ein.

Hippurazid und Brom.

Reines Hippurazid wurde in trockenem Äther gelöst, etwas Brom zugegeben und die Lösung in einer Kältemischung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 268–271 (1895).

²⁾ Ebenda, S. 270.

stehen gelassen. Es krystallisierte das unveränderte Hippurazid aus. Hippurazid wurde mehrere Tage lang mit Brom in trockener ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb das unveränderte Hippurazid. Auch beim Kochen einer bromhaltigen ätherischen Hippurazidlösung wurde das Azid nicht angegriffen.

Hippurazid wurde in der Kälte in unverdünntes überschüssiges Brom eingetragen. Das Azid löste sich auf, krystallisierte aber beim Abdunsten des Broms im Exsiccator über Kali mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften wieder aus.

Reines Azid wurde in Chloroform gelöst und bei Gegenwart von Brom am Rückflußkühler 20 Minuten lang gekocht. Beim Abdestillieren des Chloroforms ging auch der größte Teil des Broms mit über. Der ölige Rückstand wurde beim Erkalten fest. Er bestand aus unverändertem Azid, Isocyanat und Äthylurethan. Er wurde mit Wasser gekocht, worauf das Azid und das Isocyanat in Dihippenylharnstoff übergingen, während das Urethan in Lösung blieb. Letzteres schied sich aus dem Filtrat beim Einengen in den bekannten Nadelchen vom Schmp. 162° aus.

0,2144 g gaben bei 20° und 748 mm 24,2 ccm N.

Ber. für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222):

Gef.:

N

12,61

12,83 %.

Brom wirkt also auf Hippurazid in Chloroformlösung nicht ein. Die beobachtete Urethanbildung rührte von dem Alkoholgehalt des käuflichen Chloroforms her.

Hippenylisocyanat und Brom.

Hippenylisocyanat wurde mit etwas Brom in Tetrachlorkohlenstoff bis zur Lösung erhitzt und dann mit Eis gekühlt. Es krystallisierte reines, bromfreies Isocyanat aus. Hippenylisocyanat krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff wie Chloroform in schönen Nadelchen vom Schmp. 98° , welche von denen des Azids nur durch ihre chemischen Eigenschaften zu unterscheiden sind.

0,3 g fein pulverisiertes Hippenylisocyanat wurde in ca. 0,5 g Brom (3 Mol) bei Eiskühlung eingetragen. Hierbei ging das Isocyanat in Lösung. Im Kaliexsiccator hinterblieb eine

hellgelb gefärbte Masse, welche nur wenig an Gewicht zugenommen hatte. Dieselbe löste sich fast völlig in Tetrachlorkohlenstoff. Aus diesem krystallisierte reines Hippenylisocyanat. Die im Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen minimalen Mengen gaben Bromreaktion und enthielten vielleicht von dem sonst nicht darstellbaren Hippenylisocyanatdibromid.

Jod greift Hippurazid oder Hippenylisocyanat, wie zu erwarten, noch weniger an, wie Brom.

Hippurazid bzw. Hippenylisocyanat und Jodäthyl.

Bei der Wiederholung der Versuche mit reinem Hippurazid ergab sich folgendes:

Reines Hippurazid wurde in frisch destilliertem Jodäthyl in der Wärme aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte das Azid unverändert wieder aus. Reines Hippurazid wurde längere Zeit anhaltend mit Jodäthyl gekocht. Es bildete sich unter Stickstoffentwicklung Hippenylisocyanat.

Hippenylisocyanat wurde in Jodäthyl gelöst und circa $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierte das Isocyanat unverändert wieder aus.

Hippenylisocyanat und Benzaldehyd.

Die Komponenten könnten sich nach der Gleichung

zu Hippenylphenylglyoxalamin vereinigen.

1,0 g Hippenylisocyanat und 0,75 g frisch destillierter Benzaldehyd ($1\frac{1}{4}$ Mol) wurden in 3 ccm Xylol unter ständigem Rühren über ganz kleiner Flamme erhitzt, bis Lösung eingetreten war. Nach einiger Zeit wurde abgekühlt, das sich ausscheidende Produkt auf Ton abgepreßt, um es von Benzaldehyd zu befreien und hierauf mit Benzol aufgeköcht. Ein großer Teil ging in Lösung und krystallisierte beim Eindunsten des Benzols wieder aus. Es war unverändertes Isocyanat vom Schmp. 96° . Der in Benzol unlösliche Teil zeigte einen Schmp. von ca. 240° . Er war in Alkohol und Wasser äußerst schwer löslich. Die Analyse ergab Dihippenylharnstoff.

0,0965 g gaben bei 17° und 745 mm 14,85 ccm N.

Ber. für $C_{17}H_{18}O_3N_4$ (326):

Gef.:

N

17,17

17,42 %.

8,0 g Hippenylisocyanat wurden mit 5,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd (1 Mol = 4,82 g) versetzt und sehr vorsichtig über ganz kleiner leuchtender Flamme unter Schwenken zum Schmelzen gebracht. Hierauf wurde abgekühlt und eine Probe der auskrystallisierenden Substanz auf Ton abgepreßt und mit Benzol aufgekocht. Spuren von Dihippenylharnstoff vom Schmp. 246° blieben ungelöst zurück. Aus dem Benzol krystallisierte das unveränderte Isocyanat wieder aus. Die Hauptmenge der erhaltenen Substanz wurde nun vorsichtig weiter erwärmt. Es schien, als ob sie nicht mehr so leicht und bei so niedriger Temperatur in Lösung zu bringen war. Nach einiger Zeit wurde wieder gekühlt und eine Probe mit Benzol gekocht. Diese bestand wieder aus unverändertem Isocyanat und Spuren von Dihippenylharnstoff. Hierauf wurde vorsichtig stärker erhitzt, wobei die Masse allmählich gelbbraun und ohne Gasentwicklung wieder klar flüssig wurde. Beim Abkühlen behielt die Masse eine honigartige Konsistenz. Sie wurde mit 50 ccm trockenem Benzol erwärmt und warm abgesaugt. Zurück blieben 0,16 g Dihippenylharnstoff vom Schmelzpunkt 246°. Aus der erkalteten Benzollösung setzte sich ein halbfestes, klebriges Produkt ab, das auf Ton im Vakuum getrocknet wurde. Erhalten ca. 5 g. Das amorphe, gelbe Produkt ließ sich leicht pulverisieren und schmolz beim Kochen mit Wasser. Die Dämpfe rochen nach Benzaldehyd. In Alkohol löste sich das Produkt leicht. Beim Verdunsten blieb wieder eine harzige Masse zurück.

Als Derivat der Phenylglyoxylsäure hätte der Körper mit Phenylhydrazin eine Abscheidung liefern können.

0,5 g Substanz wurden in wenig wäßrigem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als 2 Mol Phenylhydrazin in essigsaurer wäßriger Lösung versetzt. Es fiel nur das in Wasser unlösliche, ursprüngliche Produkt aus, welches durch Zugabe von etwas Alkohol wieder in Lösung zu bringen war. Die klare Lösung wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbad auf 40°—50° gehalten. Beim Abkühlen krystallisierten schöne,

weiße, seidenglänzende Blättchen aus, die sich aber nur als Benzalphenylhydrazon vom Schmp. 152° erwiesen.

Hippurazid und Benzaldehyd.

2,04 g ganz reines Hippurazid werden mit 1,6 g Benzaldehyd ($1\frac{1}{2}$ Mol) in 20 ccm trockenem Xylol langsam erhitzt. Es trat starke Gasentwicklung ein, während gleichzeitig die Substanz in Lösung ging. Hierauf wurde von wenig Dihippenylharnstoff abfiltriert und die Lösung noch einige Zeit lang zum Sieden erhitzt. Im Vakuum krystallisierte reines Hippenylisocyanat aus.

Auch bei der Einwirkung von Paraldehyd, Essigester, Essigsäureanhydrid und anderer Körper auf Hippurazid oder auf Hippenylisocyanat scheint die zugesetzte Substanz nur als indifferentes Medium zu dienen. Das Isocyanat entsteht oder bleibt vorhanden. Sind Spuren von Wasser oder Alkohol in den Medien, so bildet sich eine entsprechende Menge von Harnstoff oder Urethan.

Bei der Einwirkung von Benzamid auf Hippenylisocyanat bzw. Hippurazid erhält man dagegen das Anlagerungsprodukt, den Hippenylbenzoylharnstoff:

Hippenylbenzoylharnstoff,

I. Aus Hippenylisocyanat und Benzamid.

1. Versuch. Molekulare Mengen Isocyanat und Benzamid wurden ganz vorsichtig und unter ständigem Rühren mit einem Glasstab, über kleiner Flamme erhitzt. Die Masse begann zu sintern und zu schmelzen, wobei leichte Gasentwicklung nicht zu vermeiden war. Nach einigen Minuten wurde die Masse erstarren gelassen (Geruch nach Benzonitril) und dann mit wenig Benzol in der Wärme aufgeschlämmt. Nach

dem Erkalten wurde filtriert und das Produkt aus Alkohol zweimal umkrystallisiert. Schmp. 221° .

2. Versuch. 1,056 g Hippenylisocyanat und 0,726 g Benzamid (molekulare Mengen) wurden innig verrieben und im Erlenmeyerkölbchen mit 10 ccm reinem Xylol versetzt. Hierauf wurde ganz allmählich unter ständigem Schütteln auf einer Asbestplatte erwärmt: Die Substanz ging in Lösung. Alsbald schied sich aber ein gallertartiger Körper aus. Es wurde noch etwas Benzol zugegeben, nach 5 Minuten weiterem Kochen erkalten gelassen und das Produkt abgesaugt. Dasselbe zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 221° .

0,088 g gaben bei 17° und 753 mm 11,6 ccm N.

Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (297):	Gef.:
N 14,14	14,98 %.

II. Aus Hippurazid und Benzamid.

1,02 g reines Hippurazid wurden mit 0,605 g Benzamid (1 Mol) vorsichtig verrieben und mit 6 ccm Xylol langsam bis zum Kochen erhitzt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung ging die Masse in Lösung; letztere blieb beim weiteren Kochen klar. Beim Abkühlen fiel ein Körper aus, der beim Erwärmen sich wieder völlig auflöste. Erst beim längeren Stehen in der Kälte bildete sich eine Substanz, die beim Erhitzen nicht mehr in Lösung zu bringen war. Nach einigen Tagen wurde filtriert. Erhalten: 1,1 g. Schmp. der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz 221° .

0,1130 g gaben bei 19° und 740 mm 14,5 ccm N.

Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (297):	Gef.:
N 14,14	14,29 %.

Leichter noch als Benzamid lagern sich Aminosäure-ester an Hippenylisocyanat an. Über diese Untersuchungen wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.¹⁾

¹⁾ Vergl. auch William Zimmerli: „Über die Anlagerung von Asparaginsäureester an Hippenylcarbanil und p-Bromhippenylcarbanil“. Inaug.-Diss. Heidelberg, 1912. (Druck von Klohe & Silber).

p-Bromhippenylisocyanat, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH.CH}_2.\text{N:CO}$.

Herr Heil¹⁾ hat auf meine Veranlassung im hiesigen Institut das Hydrazid und Azid der p-Bromhippursäure dargestellt und untersucht.

12 g rohes p-Bromhippurazid, wie Hippurazid aus dem Hydrazid, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH.CH}_2.\text{CO.NH.NH}_2$ (Nadeln vom Schmp. 226°), dargestellt²⁾, werden in ca. 120 ccm alkoholfreiem Chloroform gelöst, von etwaigem Rückstand abfiltriert und mit ca. 180 ccm Ligroin versetzt. Das Azid fällt in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln von demselben Schmp. 98° , wie das Hippurazid selbst, aus, die in kaltem Chloroform leicht, in heißem Äther schwerer löslich sind, als Hippurazid. Beim raschen Erhitzen verpufft es.

0,1292 g gaben bei 15° und 742 mm 22,4 ccm N.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$ (283):

Gef.:

N

19,79

19,71 %.

Reines p-Bromhippurazid löst sich in kalter verdünnter Natronlauge nicht leicht auf und zeigt auch nicht die für die natronalkalische Lösung des Hippurazids so charakteristische, vorübergehende blaue Fluorescenz.

p-Bromhippenylisocyanat wird durch längeres Kochen des Azids mit trockenem Benzol, Filtrieren und Eindunsten im Vakuum gewonnen. Es krystallisiert in breiten Nadeln vom Schmp. 114° .

0,2027 g gaben bei 16° und 763 mm 19,5 ccm N.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$ (255):

Gef.:

N

10,98

11,19 %.

Aus dem Isocyanat wurden durch Umkrystallisieren aus Äthyl- bzw. Methylalkohol die schön krystallisierenden Urethane bereitet vom Schmp. 174° , bzw. 214° , welche dieselben Eigenschaften, wie die aus dem Azid dargestellten Urethane, besaßen.³⁾

Salzsaures p-Bromhippenylisocyanat,

$\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH.CH}_2.\text{N:CO, HCl}$.

Entsteht, wenn man in die filtrierte, trockene Lösung des Isocyanats in warmem Benzol Salzsäuregas einleitet als weißer

¹⁾ Heinrich Heil: „Über das Hydrazid und Azid der p-Bromhippursäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg, 1911. (Druck von K. Rössler).

²⁾ Ebenda, S. 21.

³⁾ Ebenda, S. 26–28.

Krystallbrei, der abgesaugt und über Kali getrocknet wird. Es schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 235°.

0,2000 g gaben bei 15° und 750 mm 16,7 ccm N.

Ber. für $C_9H_8O_2N_2BrCl$ (291,5):	Gef.:
N	9,62
	9,70 %.

Verhalten des Hippurazids gegen Wasser.

Während die bisher untersuchten einfachen Säureazide wie Benzazid durch reines Wasser in der Hitze glatt in den betreffenden Harnstoff unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure in der bekannten Weise übergehen und dementsprechend Stickstoffwasserstoff höchstens in Spuren auftritt, weist die Zersetzung von Hippurazid mit Wasser mehrere nebeneinander und ineinander verlaufende Reaktionen auf. Diese Reaktionen sind bei meinen früheren Versuchen über die Zersetzung des Hippurazids mit Wasser nur teilweise richtig erkannt worden. Im nachfolgenden werden diese alten Beobachtungen¹⁾ nunmehr klargelegt.

Zunächst habe ich das Verhalten des Benzazids gegen Wasser noch einmal untersucht und die oben angegebene, einzige Reaktion feststellen können. Bei dieser Gelegenheit möchte ich zunächst nochmals darauf aufmerksam machen, daß die Behandlung eines Säureazids mit heißem Wasser, namentlich wenn dasselbe geschmolzen auf dem Wasser zunächst schwimmt und nur allmählich damit zur Reaktion gelangt, eine der gefährlichsten Operationen ist, selbst wenn sie nur mit Decigrammen von Substanz ausgeführt wird. Das gilt für die aromatischen und fast noch mehr für die Fettsäureazide. Beide sind in Wasser zunächst unlöslich, und die überhitzte Substanz gelangt zur Reaktion. Tritt aber eine Explosion ein, so werden die Gefäße jedesmal vollständig zerschmettert. In sehr gefährlichen Fällen kann man mit Vorteil so verfahren, daß man ganz kleine Mengen Substanz in Reagensgläser verteilt, mit warmem Wasser übergießt und zunächst auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Hauptgasentwicklung zu Ende geht. Dann erst wird am Rückflußkühler gekocht.

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 52, 262—264 (1895).

Benzazid und Wasser.

10 g reines Benzazid vom Schmp. 30° wurden ganz allmählich in $\frac{1}{2}$ Liter reines warmes Wasser unter ständigem Umschütteln eingetragen. Hierauf wurde ganz langsam auf dem Wasserbad unter Rückfluß und Umschütteln weiter erwärmt. Die durch Silberlösung geleiteten Gase gaben keine Abscheidung von Stickstoffsilber. Erst nach 5 Stunden war die Gasentwicklung beendet. Der nach dem Abkühlen abfiltrierte Niederschlag bestand aus 6,6 g reinem Carbanilid vom Schmp. 235° (ber. 7,2 g). Das Filtrat reagierte neutral, eine Probe gab mit Silbernitrat eine leichte Opalescenz, und dementsprechend konnten aus einer zweiten Probe minimale Spuren von Stickstoffwasserstoff abdestilliert werden. Aus dem eingeengten Gesamtfiltrat schied sich nochmals etwas Carbanilid aus.

Kocht man eine kleine Menge Benzazid mit reinem Wasser im Reagensglas, so kann keine Spur Stickstoffwasserstoff wahrgenommen werden.

Hippurazid und Wasser.

Destilliert man Hippurazid mit Wasser, so entweicht zunächst nur Kohlensäure und Stickstoff, erst nach geraumer Zeit beginnen die Dämpfe lebhaft sauer zu reagieren: Es geht freier Stickstoffwasserstoff über. Dann nimmt die saure Reaktion wieder ab; trotzdem gibt das Destillat mit Silberlösung reichlich Stickstoffsilber: Es enthält nunmehr Stickstoffammonium, das allmählich und anhaltend übergetrieben wird. Die Gefahr bei der Zersetzung des Hippurazids mit Wasser scheint geringer zu sein, wie beim Benzazid; die Nadelchen bedecken staubig die Oberfläche des Wassers und müssen durch Umschütteln in Suspension erhalten werden. Das Hippurazid verpuffte dabei niemals — auch in trockenem Zustande zersetzt es sich ja ohne Detonation; p-Bromhippurazid dagegen verzischte beim Aufwerfen auf heißes Wasser.

Bestimmung des Stickstoffs und der Kohlensäure bei der Zersetzung des Hippurazids mit Wasser.

2 g reines Hippurazid wurden mit 200 ccm reinem Wasser gekocht, das entweichende Gas durch Barytwasser geleitet und dann im Ver-

drängungsapparat über Wasser aufgefangen. Erhalten wurden 1,339 g BaCO_3 und 195 ccm N bei 22° und 759 mm.

Hauptversuch.

20 g ganz reines, aus Äther umkrystallisiertes Hippurazid werden in 1½ Liter reinem destilliertem Wasser ganz allmählich unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Das zunächst in feinen Nadelchen in der Flüssigkeit suspendierte Azid löst sich beim Erwärmen teilweise auf. Als bald beginnt lebhaft, fast stürmische Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure. Gleichzeitig tritt unter etwas Gelbfärbung Trübung der Flüssigkeit ein. Diese Trübung verdichtet sich zu Flocken, welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Nach 2 Stunden ist die Gasentwicklung völlig beendet. Der Niederschlag wird von der siedend heißen Flüssigkeit abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Der so erhaltene Körper ist der erwartete

Schmp. 246°. Ausbeute: 7,0 g, entsprechend 44 %.

0,1618 g gaben bei 20° und 749 mm 24,3 ccm N.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_4$ (326):

Gef.:

N

17,18

17,17 %.

0,5 g Dihippenylharnstoff wurden 2½ Stunden lang mit reinem Wasser in einer Bombe auf 120° erhitzt. Die Substanz wurde hierbei nicht angegriffen. Aus dem Filtrat schied sich beim Einengen nichts aus.

Das heiße Filtrat vom Dihippenylharnstoff scheidet beim Kühlen ein leicht gelblich gefärbtes Produkt in Form feiner, seidenglänzender Nadelchen vom Schmp. 234° aus. Dieser Körper stellt nach der empirischen Zusammensetzung und der Hydrolyse das bisher noch nicht bekannte

Benzoylhippurylmethyldiamin,

dar.

Erhalten: 1,5 g. Die Farbe des umkrystallisierten Körpers

ist rein weiß; er ist in der Hitze löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in diesen Medien in der Kälte, sowie in Äther und Benzol.

- I. 0,2148 g gaben 0,5024 g CO_2 und 0,1127 g H_2O .
 0,1209 g gaben bei 26° und 747 mm 15,6 ccm N.
 II. 0,2506 g 2 mal umkrystallisierte Substanz gaben 0,5944 g CO_2
 und 0,1178 g H_2O .
 0,1715 g gaben bei 22° und 750 mm 21,5 ccm N.
 III. 0,2468 g 3 mal umkrystallisierte Substanz gaben 0,5847 g CO_2
 und 0,1211 g H_2O .
 0,1585 g gaben bei 20° und 749 mm 19,8 ccm N.
 IV. 0,2021 g gaben 0,4837 g CO_2 und 0,1087 g H_2O .
 0,1951 g gaben bei 22° und 754 mm 24,0 ccm N.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ (311):	I.	II.	III.	IV.
C	65,59	63,79	64,69	64,61	65,27 %
H	5,47	5,87	5,26	5,49	6,01 „
N	13,51	13,99	13,93	14,00	13,76 „

Die Substanz ist schwer verbrennlich: Von den obigen Analysen wurde I mit Kupferoxyd, die übrigen dagegen mit Bleichromat ausgeführt.

Benzoylhippurylmethyldiamin zerfällt bei der Hydrolyse nach der Gleichung:

in Benzoesäure (2 Mol.), Glykokoll (1 Mol.), Ammoniak (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.).

Gegen reines Wasser ist Benzoylhippurylmethyldiamin äußerst beständig:

2 g Substanz wurden in ca. 600 ccm reinem Wasser suspendiert und 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz geht fast völlig in Lösung. Das heiße Filtrat scheidet beim Abkühlen die ursprüngliche Substanz in glänzenden Nadeln vom Schmp. 234° unverändert wieder aus. Der nichtgelöste Teil (Schmp. 234°) kann in sehr viel heißem Wasser ebenfalls gelöst werden. Wird das gesamte neutral reagierende geruchlose Filtrat eingedampft, so scheidet sich nur noch eine geringe Menge der unveränderten Substanz vom Schmelzpunkt 234° aus.

Benzoylhippurylmethyldiamin wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es tritt starker Formaldehydgeruch auf. Macht man hierauf mit Natronlauge alkalisch, so entweicht viel Ammoniak.

0,27 g wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Rohr drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe ist kein Druck vorhanden. Formaldehydgeruch kann bei Gegenwart der starken Salzsäure nicht wahrgenommen werden. Der Inhalt bildet eine weiße, krystallinische Masse, die sich beim Verdünnen mit Wasser löst. Die Flüssigkeit wird ausgeäthert. Aus dem Äther krystallisierten beim Eindunsten 0,2 g Benzoessäure vom Schmp. 122° aus. Die salzsaure wäßrige Lösung hinterließ beim Verdampfen einen Rückstand, der aus Glykokollchlorhydrat und Salmiak bestand. Beim Kochen des Gemisches mit absolutem Alkohol unter Einleiten von Salzsäuregas blieb der Salmiak ungelöst zurück und konnte als solcher indentifiziert werden, während das salzsaure Glykokoll als Estersalz in Lösung ging. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und vorsichtig diazotiert. Der in den Äther gehende gelbe Diazoessigester konnte an seinem charakteristischen Geruch, sowie durch die Jod-Diazoreaktion¹⁾ mit Sicherheit erkannt werden.

Stickstoffwasserstoff und Stickstoffammonium.

Nachdem vom Benzoylhippurylmethyldiamin abfiltriert war, zeigte das schwach saure Filtrat die Reaktionen des Stickstoffwasserstoffs. Beim Abdestillieren ging anfangs freie Stickstoffwasserstoffsäure über. Schnell nahm aber die saure Reaktion des Destillates ab, indem nunmehr neutrales Stickstoffammonium von den Wasserdämpfen mitgeführt wurde. Letzteres läßt sich nur langsam übertreiben; minimale Mengen zeigten sich noch beim Einengen der Flüssigkeit bis auf ca. 300 ccm.

Zum Vergleich wurde folgender Versuch angestellt:

Das Gesamtdestillat wurde zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffwasserstoffs und des Ammoniaks mit 2,15 g reiner Natronlauge versetzt und destilliert. Das übergehende Ammoniak wurde in verdünnter

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 38, 396 (1888).

Salzsäure aufgefangen, die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand gewogen. Erhalten: 0,9 g Chlorammonium.

Die alkalische Stickstoffnatriumlösung wurde nach dem Einengen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Stickstoffwasserstoff abdestilliert und das Destillat nach dem Neutralisieren mit Natronlauge (Indikator: Phenolphthalein) zur Trockene verdampft. Erhalten: 1,45 g Natriumazid.

Verhalten des Stickstoffammoniums in wäßriger Lösung.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Stickstoffammonium reagiert auf Lackmuspapier alkalisch. 0,25 g reines Stickstoffammonium wurden in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst und destilliert. Zuerst geht Stickstoffwasserstoff über. Das Destillat (40 ccm) reagiert namentlich in den ersten Anteilen stark sauer und gibt mit Natron kein Ammoniak. Hierauf verliert sich schnell die saure Reaktion, das Destillat wird neutral und enthält nur Stickstoffammonium. Nachdem 450 ccm abdestilliert waren, war im Rückstand immer noch Stickstoffammonium vorhanden. Noch zweimal wurden je 100 ccm Wasser zugesetzt und wieder abdestilliert, selbst dann gab das Destillat auf Zusatz von Silber noch eine minimale Trübung.

Formaldehyd. Die von Stickstoffwasserstoff und Stickstoffammonium durch Abdestillieren befreiten 300 ccm Restflüssigkeit wurden bis auf ca. 150 ccm weiter eingengt. Das Destillat, sowie die eingengte Flüssigkeit rochen nunmehr unverkennbar nach Formaldehyd und zeigten dementsprechend Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung. Die Flüssigkeit färbte ferner fuchsinschweflige Säure beim Stehen intensiv rot. Stickstoffwasserstoff allein zeigt diese Reaktion nicht.

Benzamid und Benzoesäure. Die eingedampfte, nunmehr gelbliche Flüssigkeit, welche die saure Reaktion beibehalten hatte, wurde abgekühlt. Es krystallisierte eine Substanz (1,4 g) vom Schmp. 120° – 125° aus. Dieselbe bestand aus Benzamid und etwas freier Benzoesäure. Letztere läßt sich mit wenig verdünnter, kalter Sodalösung ausschütteln und scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder aus. Smp. 121° .

Das Filtrat von Benzamid und Benzoesäure wurde weiter auf 100 ccm eingengt. Nunmehr krystallisierten bei Eiskühlung weiße, benzoesäurefreie Nadelchen (2,1 g) vom Schmp. 127° aus. Erhalten insgesamt 3,5 g Benzamid.

0,1347 g gaben bei 22° und 754 mm 14,2 ccm N.

Ber. für C_6H_7ON (121):

Gef.:

N

11,57

11,78 %.

Saures hippursäures Ammonium,

Nachdem das Benzamid abgesaugt war und die Flüssigkeit noch einige Zeit lang im Vakuumexsiccator gestanden hatte, restierte schließlich ein gelbes, öliges Produkt, durch-

setzt von weißen Blättchen. Diese waren in kaltem Alkohol schwer löslich und zeigten den Schmp. 163° . Erhalten 0,4 g. Die ölige Masse löste sich in Alkohol auf. Aus dieser Lösung fällte Äther einen etwas gelblich gefärbten Körper vom Schmp. 163° (1,7 g), der sich als identisch mit den zuerst auskrystallisierten Blättchen erwies. Dieser Körper war in Wasser sehr leicht löslich, reagierte sauer und entwickelte beim Kochen mit Natronlauge, sowie beim Schmelzen für sich Ammoniak; verdünnte Schwefelsäure schied aus seiner wäßrigen Lösung Hippursäure (Schmp. 187°) ab. Erhalten 2,1 g. Diese Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit dem schon von Schwarz¹⁾ beschriebenen sogenannten sauren hippursäuren Ammonium überein.

In der wäßrigen Flüssigkeit von der Zersetzung des Hippurazids wurde Benzoylhippurylmethylendiamin aufgefunden und isoliert. Es zeigte sich, daß auch freies Methylendiamin in der Lösung sich befindet.

In einem besonderen Versuche wurden deshalb 20 g reines Hippurazid mit 1200 ccm reinem Wasser, wie oben angegeben, auf dem Wasserbade zersetzt. 6,7 g Dihippenylharnstoff wurden heiß abfiltriert und aus dem erkalteten Filtrat 1,5 g Benzoylhippurylmethylendiamin abgeschieden. Das Filtrat von letzterem wurde nun deutlich alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid kräftig geschüttelt. Hierbei schied sich ein etwas klebriger, weißer Körper aus, welcher von heißem Alkohol klar gelöst ward. Aus dieser Lösung krystallisierten beim Eindunsten im Vakuum weiße, glänzende Nadelchen vom Schmp. 218° . Die Substanz wird durch Kochen mit verdünnten Laugen nicht angegriffen und ist auch gegen verdünnte Schwefelsäure äußerst beständig; beim längeren Kochen damit entweicht Formaldehyd, und die saure Lösung entwickelt darnach mit Natronlauge Ammoniak. Erhalten 0,5 g. Dieser Körper ist das schon lange bekannte, aus Methylendiamin zuerst von Einhorn²⁾ dargestellte Dibenzoylmethylendiamin.

¹⁾ Ann. Chem. 54, 37 (1845).

²⁾ Daselbst 343, 306 (1905).

0,1423 g gaben bei 22,5° und 759 mm 14,0 ccm N.

Ber. für $C_{15}H_{14}O_3N_2$ (255): Gef.

N

11,02

11,04 %.

Die Vermutung lag nahe, daß außer dem durch Benzoylchlorid isolierten Diaminomethan noch weitere Mengen der freien Base ursprünglich vorhanden gewesen sein könnten, welche bei dem anhaltenden Abdestillieren der großen Flüssigkeitsmenge mit dem Stickstoffammonium vielleicht übergegangen wären.

Es wurden deshalb 10 g Hippurazid noch einmal, wie angegeben, mit Wasser zersetzt. Dihippenylharnstoff (4 g) und Benzoylhippurylmethyldiamin (0,7 g) wurden abfiltriert und hierauf durch die Lösung ein Wasserdampfstrom getrieben. Anfänglich destillierte nur Stickstoffwasserstoff über, hierauf Stickstoffammon ohne Beimengungen von Methyldiamin oder Formaldehyd. Denn die Destillate gaben weder mit Benzoylchlorid und Natron einen Niederschlag, noch reduzierten sie ammoniakalische Silbernitratlösung. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde hierauf geteilt und die eine Hälfte unter Zusatz von Natronlauge mit Benzoylchlorid ausgeschüttelt: Es wurde Dibenzoylmethyldiamin vom Schmp. 218° erhalten. Die andere Hälfte der Flüssigkeit wurde weiter destilliert: Stickstoffammon ging über und schließlich auch etwas Formaldehyd. Nun wurde Natronlauge zugegeben und wieder weiter destilliert: Viel Ammoniak ging über, das Destillat gab starke Silberreduktion. Die beiden Destillate der zweiten Hälfte der Flüssigkeit wurden nun mit Benzoylchlorid und Natron geschüttelt. Es entstand zwar eine schwache Trübung, aber die daraus beim Stehen abgeschiedene geringe Menge Substanz zeigte einen niedrigen, unklaren Schmelzpunkt. Methyldiamin kann also aus neutraler oder alkalischer Flüssigkeit nicht unzersetzt überdestilliert werden.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß bei der Zersetzung von Hippurazid durch Wasser außer dem erwarteten Dihippenylharnstoff,

neben Kohlensäure und Stickstoff noch folgende Verbindungen erhalten werden: Benzoylhippurylmethyldiamin,

Benzamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$, Methyldiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, saures hippursäures Ammon, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2 \cdot \text{NH}_3$, ferner Formaldehyd, $\text{H} \cdot \text{CHO}$, Stickstoffammonium, $\text{N}_3 \cdot \text{NH}_4$, und freier Stickstoffwasserstoff, $\text{N}_3 \cdot \text{H}$.

Die Bildung dieser Körper läßt sich ungezwungen erklären, wenn man annimmt, daß bei der Einwirkung von Wasser auf Hippurazid zwei Reaktionen verlaufen können: Die Umlagerungsreaktion unter Stickstoffentwicklung und Bildung der hypothetischen Hippenylcarbaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH} + \text{N}_2$,
Azid Carbaminsäure

und die Verseifungsreaktion unter Stickstoffwasserstoffbildung, bei der Hippursäure entsteht bzw. deren Radikal $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})'$ substituierend eintritt.

Neben der Hauptreaktion, bei der die hypothetische Carbaminsäure den Dihippenylharnstoff bildet,

entsteht aus 1 Mol. Carbaminsäure unter Kohlensäureabspaltung das freie Benzoylmethyldiamin (Hippenylamin):

Das freie Benzoylmethyldiamin tritt nicht als solches auf. Zunächst findet es noch unverändertes Hippurazid und kondensiert sich mit demselben zu Benzoylhippurylmethyldiamin unter Austritt von Stickstoffwasserstoff:

Ich erinnere daran, daß beim Kochen von Hippurazid mit Wasser erst nach einiger Zeit Stickstoffwasserstoff auftritt.

Das hypothetische Benzoylmethylendiamin erleidet aber auch für sich hydrolytische Zersetzungen. Die Hauptreaktion verläuft dabei merkwürdigerweise unter Bildung reichlicher Mengen von Benzamid,

während das daneben entstehende Oxyamin naturgemäß in Formaldehyd und Ammoniak zerfällt. Das gebildete Ammoniak verbindet sich mit dem nach der vorhergehenden Gleichung entstehenden Stickstoffwasserstoff zu Stickstoffammonium:

Man findet bei der Reaktion aber auch in kleinen Mengen freies Methylendiamin, das durch Zusatz von Benzoylchlorid als Dibenzoyldiaminomethan,

isoliert wurde. Das Benzoylmethylendiamin wird daher auch nach der Gleichung,

zu Benzoessäure und Methylendiamin hydrolysiert. Natürlich kann Methylendiamin hierbei auch weiter in Ammoniak und Formaldehyd zerfallen:

Man kann wohl annehmen, daß der Anstoß zu diesen hydrolytischen Reaktionen durch die Anwesenheit von Säure gegeben wird: Die gekochte Lösung des Hippurazids reagiert sauer; es ist Stickstoffwasserstoff, aber auch Benzoessäure und Hippursäure vorhanden.

Letztere entsteht durch Verseifung von Hippurazid, und zwar naturgemäß unter dem Einfluß des vorhandenen Ammoniaks; so bildet sich die sehr beträchtliche Menge des

sauren hippursäuren Ammoniums, $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.COOH)_2NH_3$, dessen Entstehung man sich nach der Gleichung,

denken kann.

Die aus 20 g Hippurazid durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Mengen dieser verschiedenen Substanzen und deren Verhältnis zu einander entsprechen in der Tat dem Verlauf der angegebenen Reaktionen. Es wurden erhalten:

Bei der Reaktion	I	7 g	Dhippenylharnstoff.
" "	II	1,5 g	Benzoylhippurylmethyldiamin.
" "	III a	3,5 g	Benzamid.
" "	IV	2,1 g	saures hippursäures Ammon.

Ferner bei der Reaktion III b 0,5 g Dibenzoyldiaminomethan.

(Zusatz von Benzoylchlorid)

Und bei derselben Reaktion etwas Benzoesäure.

Berechnet man die bei den einzelnen Reaktionen gefundenen Mengen Substanz auf die Menge Hippurazid, aus der sie hervorgegangen sind, so ergibt sich folgendes Bild:

Die nach I	erhält.	7 g	Dhippenylharnstoff	sind hervorgeg.	aus 8,8 g	Azid
" "	II	1,5 g	Benzoylhippurylmethyldiamin	" "	2,0 g	"
" "	III a	3,5 g	Benzamid	" "	5,9 g	"
" "	IV	2,1 g	saures hippursäures Ammon	" "	2,3 g	"
" "	III b	0,5 g	Dibenzoyldiaminomethan	" "	0,4 g	"
" "	"		Benzoesäure	" "	—	
					19,4 g	Azid

Von den 8,8 g Azid, welche zur Reaktion I Verwendung finden, ist die gesamte Menge unter Stickstoffentwicklung zersetzt worden. Von den 2 g Azid in der Reaktion II zerfällt nur die Hälfte unter Stickstoffentwicklung, die andere Hälfte gibt Stickstoffwasserstoff; von den 6,3 g Azid der Reaktionen III a und b liefert dagegen die ganze Menge wieder nur Stickstoff. Von den 2,3 g Azid der Reaktion IV wird überhaupt kein gasförmiger Stickstoff, sondern nur Stickstoffwasserstoff abgespalten.

Von den angewandten 20 g Hippurazid müssen also 16,1 g unter Stickstoffentwicklung zersetzt worden sein. Bei dem zu

Anfang angegebenen Versuch wurden 2 g Azid mit Wasser zersetzt; auf 20 g Azid berechnet wurden also erhalten:

13,39 g BaCO_3 und 1950 ccm N bei 22° und 759 mm.

Ber. N 2,21 g Gef. N 2,20 g.

Je 1 Mol. Kohlensäure ist entstanden nach der Reaktion I aus 4,4 g, nach der Reaktion II aus 1 g, nach der Reaktion III a aus 5,9 g und nach der Reaktion III b aus 0,4 g, insgesamt aus 11,7 g Azid.

Ber. CO_2 2,52 g Gef. CO_2 3,01 g.

Der gefundene Überschuß an Kohlensäure ist vielleicht dadurch zu erklären, daß ein Teil des nach Reaktion III a aus 5,9 g Azid entstehenden Formaldehyds (0,87 g) in Kohlensäure übergeht.

Außerdem wurden noch isoliert 1,45 g Stickstoffnatrium und 0,9 g Salmiak. Ersteres entsteht nach Gleichung II aus 1,0 g Azid und nach Gleichung IV aus 2,3 g Azid, in Summa aus 3,3 g Azid. Die gefundenen 0,9 g Salmiak stammen aus Stickstoffammonium her, dazu kommen noch 0,3 g, entsprechend der erhaltenen Menge des sauren hippursäuren Ammons (2,1 g). Ein genaues Resultat ist bei den gefundenen Mengen Stickstoffnatrium und Salmiak nicht zu erwarten, aber auch hier ergeben sich noch annähernde Zahlen: Etwas zu viel Stickstoffwasserstoff, etwas zu wenig Ammoniak.

Zersetzung des Hippurazids durch Wasser bei Gegenwart von Alkohol.

I. Versuch. 3,0 g umkrystallisiertes Hippurazid können in 70 ccm frisch destilliertem, ganz absolutem Alkohol in der Kälte gelöst werden. Hierzu wurden 35 ccm Wasser gegeben, so daß eine ca. 67 prozent. alkoholische Lösung entstand. Diese wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Es trat alsbald starke Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff ein. Stickstoffwasserstoff konnte nur in äußerst geringen Spuren nachgewiesen werden. Nach ca. 15 Minuten war die Reaktion schon beendet. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich weiß krystallinisch reiner Dihippenylharnstoff vom Schmp. 246° ab. Aus dem eingeeengten Filtrat fiel beim Eindunsten im Vakuumexsiccator noch eine weitere Menge Harnstoff aus. Wurde nun weiter eingeeengt, so krystallisierte in schönen, seidenglänzenden Nadelchen Hippenyläthylurethan vom Schmp. 162° ¹⁾ aus. Die Mutterlauge hinterließ, zur Trockene verdampft, noch Spuren

¹⁾ Dies Journ. [2] 52, 266 (1895).

von Harnstoff und Urethan, welch letztere durch Wiederaufnahme mit kaltem Alkohol vom unlöslichen Harnstoff getrennt werden konnten.

Erhalten: 1,04 g Dihippenylharnstoff, d. i. 43 % der Theorie, und 1,2 g Hippenyläthylurethan.

Eine Probe des eingeeengten Filtrats vom Harnstoff wurde mit Benzoylchlorid und Natron behandelt: Dibenzoylmethylendiamin wurde nicht erhalten. Auch waren in der Mutterlauge nur ganz geringe Spuren von Stickstoffammon nachzuweisen. Nebenreaktionen treten also hier nicht ein.

II. Versuch. 3,0 g Hippurazid wurden in 70 ccm kaltem, ganz absolutem Alkohol gelöst und 7,0 ccm Wasser zugegeben. Die 91 prozent. alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade gekocht, bis kein Gas mehr entwich. Stickstoffwasserstoff oder Stickstoffammon waren nicht nachzuweisen. Während des Kochens schied sich Dihippenylharnstoff vom Schmp. 246° aus, dessen Menge sich beim Abkühlen nach Beendigung der Reaktion noch vermehrte.

Erhalten: 0,63 g, d. i. 26 % der theoretischen Menge.

Das Filtrat wurde eingeeengt und 1,9 g reines Hippenyläthylurethan in schönen Nadeln vom Schmp. 162° erhalten.

III. Versuch. Hippurazid und völlig wasserfreier Alkohol lieferten natürlich ausschließlich Hippenyläthylurethan. Der sich bei der Reaktion entwickelnde Stickstoff ist nur mit ganz minimalen Spuren von Kohlensäure und Stickstoffwasserstoff vermengt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß bei der Zersetzung des Hippurazids mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser der Alkohol stets die entsprechende Menge Urethan bildet; andererseits aber findet man, daß hier aus Azid und Wasser nur in der normalen Weise Harnstoff entsteht, die unter der Einwirkung von reinem Wasser auftretenden Nebenreaktionen dagegen so gut wie vollständig fehlen.

p-Bromhippurazid und Wasser.

2 g p-Bromhippurazid wurden sehr vorsichtig in kleinen Mengen in 200 ccm heißes Wasser eingetragen und gekocht. Kohlensäure und Stickstoff entwichen, ohne daß augenscheinlich eine wesentliche Lösung eintrat. Das heiß abfiltrierte Produkt bestand aus 1,3 g = 76,4 % der Theorie reinem p-Bromdihippenylharnstoff von den angegebenen Eigenschaften.¹⁾ Aus dem heißen Filtrat schied sich kein p-Brombenzoyl-p-Bromhippurylmethylendiamin aus, wie man nach Analogie mit der beschriebenen Zersetzung des Hippurazids durch Wasser hätte erwarten sollen. Es entstanden vielmehr

¹⁾ Heil, Inaug.-Diss., Heidelberg, 1911, S. 26.

beim Abkühlen nur weitere Spuren von Harnstoff. Beim Abdestillieren des Filtrates ging wieder zuerst Stickstoffwasserstoff, dann Stickstoffammonium über, die, wie bei dem beschriebenen Versuch mit Hippurazid, charakterisiert und identifiziert wurden; schließlich zeigte sich auch deutlich Formaldehyd im Destillat. Aus dem bis auf ca. $\frac{1}{3}$ abgedampften Kolbeninhalt krystallisierte im Exsiccator das bekannte p-Brombenzamid in schönen Nadeln vom Schmp. 189° aus. Das völlig eingedunstete Filtrat hinterließ beim Anreiben mit Sodalösung noch etwas p-Brombenzamid; aus der abfiltrierten Sodalösung fiel beim Ansäuern p-Bromhippursäure vom Schmp. 152° aus, unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol.

Wie aus diesem Versuch hervorgeht, verläuft die Zersetzung des p-Bromhippurazids mit Wasser viel einheitlicher, als die des Hippurazids. Es entsteht sehr viel mehr Harnstoff.

Für die ausgezeichnete experimentelle Unterstützung bei vorstehenden Untersuchungen sage ich meinem damaligen Assistenten, Herrn Dr. Eugen Rimele, auch an dieser Stelle herzlichen Dank.

Experimentell abgeschlossen, Heidelberg, März 1910.

Über ein Kondensationsprodukt aus Phenylindandion und Phenymethylpyrazolon-1,3,5;

von

G. Rohde und M. Tenzer.

[Aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

(Vorläufige Mitteilung.)

Wie Schultz und Rohde vor kurzem mitgeteilt haben¹⁾, entsteht beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon eine gelbe Verbindung, aus der unter Abspaltung eines anscheinend additionell gebundenen Moleküls Phtalsäure ein roter Körper von folgender Zusammensetzung gewonnen werden kann:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 87, 119 ff. (1913).