

## Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

### 50. Beitrag zur Kenntniss der Lossenschen Umlagerung;

von

**E. Mohr.**

Lossen<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß die aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin darstellbare Dibenzhydroxamsäure bei verschiedenen Reaktionen Anilinderivate liefert; bei der trockenen Destillation der Säure entsteht Phenylisocyanat und Benzanilid; das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure zersetzt sich mit Wasser schnell und glatt unter Bildung von beuzoösaurem Kalium und symmetrischem Diphenylharnstoff. Eine Reihe ähnlicher Umsetzungen erleidet das dibenzhydroxamsaure Kalium bei der Umsetzung mit Alkoholen, Ammoniak, Aminen und Hydrazin.<sup>2)</sup> Es entstehen immer Acylderivate des Anilins: Benzanilid, Harnstoffe, Urethane usw. Zum Zweck der Überführung von Benzoösaure in Anilin vermittelt der Dibenzhydroxamsäure mußten daher nach den bisherigen Angaben zum Schluß immer noch diese Acylderivate des Anilins hydrolytisch gespalten werden. In den folgenden Zeilen wird gezeigt, daß man diese hydrolytische Spaltung überflüssig machen kann. Bei Einhaltung bestimmter, einfacher Versuchsbedingungen (Anwendung sehr verdünnter, überschüssiger Alkalilauge) kann man in einer einzigen Operation Dibenzhydroxamsäure in Benzoösaure, Kohlensäure und Anilin umwandeln<sup>3)</sup>. Überhaupt scheint Anilin immer dann zu entstehen (manchmal

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 175, 313 (1875).

<sup>2)</sup> Thiele u. Pickard, das. 309, 190 (1899).

<sup>3)</sup> Hierdurch wird die praktische Durchführung der Lossenschen Umlagerung wesentlich vereinfacht, so daß sie meines Erachtens sehr wohl mit der Hofmannschen und Curtiusschen Reaktion konkurrieren kann, namentlich dann, wenn das Chlorid der zu verarbeitenden Säure in hinreichender Menge zur Verfügung steht.

allerdings nur in sehr geringer Menge), wenn die Alkalisalze der Dibenzhydroxamsäure in wässriger oder alkalischer Lösung erwärmt werden<sup>1)</sup>. Nach den Versuchen von Lossen und seinen Schülern<sup>2)</sup> entsteht aus Dibenzhydroxamsäure beim Erwärmen mit Wasser und einem Molekül Natrium- oder Kaliumhydroxyd Diphenylharnstoff und Benzoësäure, bei Anwendung von zwei Molekülen Alkali hingegen Monobenzhydroxamsäure und Benzoësäure. Nach meinen Versuchen ist die Menge des Alkalis nicht der einzige ausschlaggebende Faktor, sondern es ist außer der Menge auch die Alkalikonzentration von großem Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Erwärmt man Dibenzhydroxamsäure mit einem Molekül Alkali in verdünnter wässriger Lösung, so entsteht außer den bisher schon bekannten Spaltungsprodukten, Diphenylharnstoff, Kohlendioxyd und Benzoësäure, immer auch noch etwas Anilin; daß infolge der Kohlendioxydbildung etwas Dibenzhydroxamsäure unverändert mit ausgefällt wird, ist schon bekannt<sup>3)</sup> und konnte bestätigt werden. Erwärmt man Dibenzhydroxamsäure mit mehr als einem Molekül (2—3 Mol.) Alkali in verdünnter wässriger Lösung (etwa 0,1-fach normal), so entsteht um so weniger Diphenylharnstoff und um so mehr Anilin, je größer die Menge des verdünnten Alkalis ist; außerdem entsteht immer Monobenzhydroxamsäure. Wendet man konzentrierteres Alkali an (3- bis 6-fach normal), so entsteht fast nur Monobenzhydroxamsäure und Benzoësäure, nebenher aber immer auch etwas Anilin, wenn auch nur in minimaler Menge.

Die Überführbarkeit der Dibenzhydroxamsäure in Anilin mittels überschüssiger, sehr verdünnter Alkalilauge ermöglicht es, selbst sehr geringe Mengen Dibenzhydroxamsäure noch mit Sicherheit schnell und bequem zu erkennen und nachzuweisen.

Daß bei den Versuchen mit überschüssigem, verdünntem Alkali so gut wie gar kein Diphenylharnstoff und fast ausschließlich Anilin entsteht, hat seinen Grund darin, daß

---

<sup>1)</sup> Eine sehr ähnliche Beobachtung hat Hantzsch bereits mitgeteilt: Benzhydroxamsäureacetat (Benzacethydroxamsäure) gibt beim Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung Diphenylharnstoff mit etwas Anilin. Ber. 27, 1256 (1894).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 161, 358 (1872); 175, 268 (1875).

<sup>3)</sup> Rotermund, Ann. Chem. 175, 268 (1875).

Phenylisocyanat selbst in sehr schwach alkalischer Lösung und bei sehr niedriger Temperatur (ca. 0°) äußerst schnell in Anilin und Kohlendioxyd zerfällt; Diphenylharnstoff kann also in einigermaßen beträchtlichem Umfange nur in neutraler oder nahezu neutraler Lösung entstehen. Ein sehr kleiner Teil des bei diesen Versuchen nachgewiesenen Anilins kann durch Verseifung des Diphenylharnstoffs durch die verdünnte, heiße Kalilauge entstanden sein; doch zeigen die im experimentellen Teile beschriebenen Versuche, daß diese Verseifung eine nur sehr unwesentliche Nebenreaktion ist.

Zum Schlusse ist noch zu erwähnen, daß bei einigen Versuchen mit überschüssigem, verdünntem Kali einige Zeit nach dem ersten Auftreten des Anilingeruches ein anderer Geruch, nämlich der des Phenylcarbylamins, schwach aber unverkennbar hervortrat; dieser Geruch wurde allmählich stärker, bis der Anilingeruch völlig verdeckt war. Wurde nun angesäuert und wieder alkalisch gemacht, so roch die Lösung nur noch nach Anilin (Phenylcarbylamin wird bekanntlich durch Ansäuern schnell zerstört). Die Entstehung von Phenylcarbylamin bei einer Reaktion, bei der Phenylisocyanat wohl zweifellos das wichtigste Zwischenprodukt ist<sup>1)</sup>, ist höchst merkwürdig. Noch merkwürdiger ist, daß etwas Phenylcarbylamin gelegentlich unter noch viel einfacheren Versuchsbedingungen aus Phenylisocyanat zu entstehen scheint (s. Zersetzung des Phenylisocyanats durch kalte, sehr verdünnte Kalilauge). Es ist beachtenswert, daß ein Isomeres des Phenylcarbylamins, das Benzonitril, gelegentlich unter den Zersetzungsprodukten der Dibenzhydroxamsäure und ihres Esters auftritt.<sup>2)</sup> Bei der Hofmannschen Umlagerung ist wiederholt das Auftreten von Isonitrilen beobachtet.<sup>3)</sup>

---

<sup>1)</sup> Hantzsch, Ber. 27, 1257 (1894).

<sup>2)</sup> Steiner, Ann. Chem. 178, 235 (1875); Gürke, das. 205, 280, 283, 285 (1880); Pieper, das. 217, 7 (1883).

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Ber. 15, 766 (1882); 18, 2738 (1885).

**Experimenteller Teil.**

Dibenzhydroxamsäure,  $C_{14}H_{11}O_3N = 241,1$ .

Eine Lösung von 69,5 g salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und 160 g calcinierter Soda (ca. 1,5 Mol.) in 1,5 l Wasser wurde im Scheidetrichter unter kräftigem Umschütteln bei Zimmertemperatur im Verlauf von etwa 2 Stunden mit 281 g Benzoylchlorid (2 Mol.) versetzt. Dann wurde die wäßrige Lösung von dem salbenähnlichen Niederschlag abgegossen, letzterer mehrere Male in der Reibschale mit wenig Wasser verrieben, mit der vorher abgegossenen wäßrigen Lösung wieder vereinigt und mit dem Rührwerk noch etwa eine halbe Stunde lang gerührt, bis der Niederschlag hart und körnig geworden war. Durch Sodazusatz wurde die Reaktion der Lösung dauernd alkalisch gehalten. Am nächsten Morgen wurde der Niederschlag abfiltriert; das Filtrat reagierte äußerst schwach alkalisch und zeigte die Eisenreaktion der Monobenzhydroxamsäure sehr stark. Der möglichst trocken gesaugte Niederschlag wurde in der Reibschale mit so viel Sodalösung verrieben, daß die wäßrige Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte; dann wurde wieder filtriert und mit Wasser gewaschen. Das noch nicht völlig trockene, nur schwach rötlich gefärbte Rohprodukt wurde einmal aus siedendem Alkohol ( $D = 0,817$ ) umkristallisiert (auf 1,00 g Rohprodukt 4,2 ccm Alkohol); Ausbeute: 129 g = 53% der theoretischen Menge.

0,2519 g Substanz gaben 12,80 ccm N bei 13,6° und 753,9 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$ :	Gefunden:
N	5,8	5,9 %.

Diese Dibenzhydroxamsäureprobe begann bei einer mittleren Erwärmungsgeschwindigkeit bei etwa 148°—150° weich zu werden und schmolz bei 159° zu einer nur schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit mit geringer Gasentwicklung. Lossen hat darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß Dibenzhydroxamsäure infolge Zersetzung beim Schmelzen bei ziemlich verschiedenen Temperaturen schmilzt (145°—161°) je nach der Erwärmungs-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 281, 222 (1894).

geschwindigkeit. Wasser, welches bei Zimmertemperatur mit fein zerriebener Dibenzhydroxamsäure geschüttelt worden war, rötete selbst nach einer Stunde blaues Lackmuspapier nicht oder höchstens äußerst schwach. Dibenzhydroxamsäure ist also sicher nur eine sehr schwache Säure.

1,00 g reine Dibenzhydroxamsäure erfordert zur Lösung 5,0—6,0 ccm siedenden Alkohol ( $D = 0,817$ ); beim Erkalten kristallisiert etwa 0,92 g wieder aus.

Die alkoholische Lösung, aus der das Rohprodukt umkristallisiert war, war bei Zimmertemperatur violettrosa (Farbe des monobenzhydroxamsauren Eisens), in der Siedehitze bräunlich; beim Erkalten trat wieder die Violettfärbung hervor; beim starken Einengen fielen nur noch 3,8 g reine Dibenzhydroxamsäure aus.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Dibenzhydroxamsäure wurden 12,05 g Säure [50 M-M]<sup>1)</sup> in 80 ccm siedendem, absolutem Alkohol gelöst und hierzu die Lösung von 2,90 g Stangenkali (ca. 51,5 M-M) in 30 ccm absolutem Alkohol hinzugegeben. Die momentan sich ausscheidende weiße Fällung bestand hauptsächlich aus dem Kaliumsalz (Blättchen), enthielt vielleicht aber auch eine kleine Menge freier Säure, denn unter dem Mikroskop waren einzelne Prismen im Präparat zu erkennen; Zusatz von 20 ccm 93-prozent. Alkohol und halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad beseitigte diese Prismen nicht völlig. Bei Wiederholung des Versuchs muß daher die Alkoholmenge wesentlich reichlicher bemessen und die Abscheidung des Salzes durch Verzögerung der Abkühlung verzögert werden. Das Salz löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion.

### Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums in wäßriger Lösung.

20 M-M Kaliumsalz (5,59 g) wurden mit 400 ccm Wasser geschüttelt; die nicht völlig klare Lösung wurde auf dem Wasserbad etwa eine halbe Stunde lang erwärmt; hierbei schied sich Diphenylharnstoff und wohl auch etwas unveränderte Dibenzhydroxamsäure als weißer Niederschlag ab; außerdem

<sup>1)</sup> M-M Abkürzung für Milligramm-Molekulargewicht.

entstand noch Anilin, kenntlich am Geruch der Lösung. Nachdem der Kolbeninhalt noch eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbad erwärmt und dann abgekühlt worden war, wurde der weiße Niederschlag abfiltriert und getrocknet (1,91 g); er beginnt bei etwa  $160^{\circ}$ — $167^{\circ}$  weich zu werden und ist schon bei  $210^{\circ}$  vollkommen zu einer roten Flüssigkeit geschmolzen (Schmelzpunkt des reinen Diphenylharnstoffs  $235^{\circ}$ ); auch diese Beobachtung deutet auf eine Beimengung von Dibenzhydroxamsäure. Das Filtrat wurde stark angesäuert, auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit sehr konzentrierter Kalilauge aufgenommen und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers 0,26 g Anilin ( $2,8 \text{ M-M} = 14\%$  der theoretisch möglichen Menge). Identifizierung des Anilins s. S. 144.

Zur Vervollständigung der Beobachtungen wurden noch einige Versuche in 'der von Rotermund<sup>1)</sup> angegebenen Weise ohne Isolierung des Kaliumsalzes ausgeführt. 20 M-M fein gepulverte Dibenzhydroxamsäure (4,82 g) wurden mit 400 ccm 0,05-fach normaler Kalilauge eine Viertelstunde kräftig geschüttelt; es entstand keine völlig klare Lösung, eine kleine Menge eines weißen Niederschlags blieb ungelöst. Eine abfiltrierte Probe der Lösung gab mit Chlorkalk keine Anilinreaktion. Beim Erwärmen blieb die Lösung zunächst klar; als die Flüssigkeit  $65^{\circ}$ — $68^{\circ}$  warm war, begann sie ziemlich plötzlich sich milchig zu trüben und verwandelte sich in weniger als einer Minute in eine äußerst stechend riechende, weiße Emulsion.

Dieser Geruch ist zweifellos der des Phenylisocyanats. Goldschmidt<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß unter Bedingungen, die den hier vorliegenden sehr ähnlich sind, nascierendes Phenylisocyanat sich in nachweisbaren Mengen mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Man kann sich übrigens durch einen einfachen Versuch überzeugen, daß Phenylisocyanat durch siedendes Wasser nicht momentan zersetzt wird: etwas weniger als 1,6 g Phenylisocyanat wurde schnell in 250 ccm kräftig siedendes Wasser hineingespült; noch etwa eine Minute hinterher konnte man

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 175, 269 (1875).

<sup>2)</sup> Ber. 21, 2559 u. ff. (1888); 25, 1361 (1892).

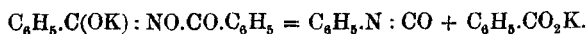
den stechenden, zu Tränen reizenden Geruch des Phenylisocyanats bemerken.

Unmittelbar nachdem in der Dibenzhydroxamsäurelösung die milchige Trübung und der stechende Geruch entstanden war, wurde eine Probe filtriert, abgekühlt und mit Chlorkalk versetzt; die Probe färbte sich momentan tief violett. Der weißlich getrübbte Kolbeninhalt wurde unter Umschütteln noch etwa dreiviertel Stunden bis nahe zum Sieden erwärmt; die Trübung verwandelte sich schnell in einen weißen, flockigen Niederschlag, der nach dem Erkalten abfiltriert und getrocknet wurde (1,74 g); auch diese Diphenylharnstoffprobe schmilzt unscharf: bei etwa 170° beginnt sie weich zu werden und schmilzt unscharf zwischen 227° und 230° unter Gasentwicklung zu einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Das wäßrige, neutral reagierende Filtrat enthielt Anilin, Benzoësäure und vielleicht Spuren von Monobenzhydroxamsäure; Phenylcarbylamingeruch konnte nicht konstatiert werden; es wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft; in der zur Hälfte eingedampften Lösung konnte mit Fehlingscher Lösung kein Hydroxylamin nachgewiesen werden. Isolierung des Anilins wie auf S. 138; Ausbeute 0,23 g = 2,5 M.-M. = 12 % der theoretisch möglichen Menge.

Identifizierung des Anilins s. S. 144.

### Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums in verdünnter, alkalischer Lösung.

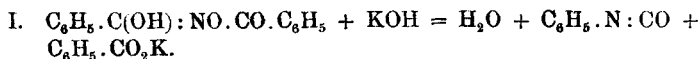
Läßt man wie bei dem soeben besprochenen Versuche auf ein Molekül Dibenzhydroxamsäure ein Molekül Alkali in sehr verdünnter Lösung einwirken, so entsteht primär benzoësaures Kalium und Phenylisocyanat:



Da sekundär Phenylisocyanat und Wasser Anilin bzw. Diphenylharnstoff und Kohlendioxyd liefert, so wird ein Teil des noch unveränderten dibenzhydroxamsauren Kaliums in Pottasche und freie Dibenzhydroxamsäure zerlegt, welche letztere den ausfallenden Harnstoff verunreinigt<sup>1)</sup>. Anwendung von

<sup>1)</sup> Rotermund, Ann. Chem. 175, 268; s. auch S. 142).

zwei Molekülen Alkali sollte der Theorie nach hinreichen, um Ausfällung unveränderter Dibenzhydroxamsäure zu verhindern und die Gesamtmenge des Isocyanats in Anilin und Kohlensäure zu spalten:



Tatsächlich fällt auch keine oder so gut wie keine Dibenzhydroxamsäure aus, dagegen etwas Diphenylharnstoff, offenbar in Folge davon, daß die Lösung zum Schluß allzuschwach alkalisch wird. Zur vollständigen Unterdrückung der Harnstoffbildung muß man daher mehr als zwei Moleküle Alkali verwenden.

### 1. Zwei Moleküle verdünnten Alkalis auf ein Molekül Dibenzhydroxamsäure.

20 M.-M. pulverisierte Dibenzhydroxamsäure (4,82 g) wurden in 450 ccm 0,089-fach normale Kalilauge (d. i. 40 M.-M. KOH) eingetragen; schon nach 1—2 Minuten langem Schütteln war eine vollkommen klare Lösung entstanden. Als die Lösung eine Temperatur von 75°—78° erreicht hatte, begann die Harnstoffabscheidung, jedoch nicht so plötzlich und nicht so reichlich wie bei den vorher beschriebenen Versuchen. Der stechende Phenylisocyanatgeruch war absolut nicht zu bemerken, sondern nur kräftiger Anilin- und später Carbylamingeruch. Der Kolbeninhalt wurde noch fast 2 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt und dann abgekühlt. Ausbeute an Harnstoff (getrocknetes Rohprodukt 0,20 g = 0,9 M.-M. = 9 % der theoretisch möglichen Menge. Der Harnstoff beginnt erst bei etwa 230° weich zu werden und schmilzt zwischen 232° und 234°, ist also zweifellos viel reiner, als der bei den vorher beschriebenen Versuchen gewonnene Harnstoff. Das Filtrat gab mit Chlorkalk starke Anilinreaktion, mit Eisenchlorid in sehr schwach salzsaure Lösung die violettrote Monobenzhydroxamsäurereaktion; Hydroxylamin konnte mit Fehlingscher Lösung nicht nachgewiesen werden; der bereits erwähnte unangenehme Phenylcarbylamingeruch verschwand momentan beim Ansäuern.



Beim Eindampfen des angesäuerten Filtrats schieden sich Benzoë-säure und Anilinchlorhydrat als hochrot gefärbter Niederschlag aus; diese Farbe verdankt ihre Entstehung offenbar der Monobenzhydroxamsäure<sup>1)</sup>. Während und nach dem Eindampfen konnte im Eindampfungsrückstand kein Hydroxylamin mit Fehlingscher Lösung nachgewiesen werden. Isolierung des Anilins genau wie oben; Ausbeute: 1,01 g braungefärbtes Anilin = 10,8 M-M = 54 % der theoretischen Menge.

Bei einem anderen, in größerem Maßstabe (mit 60 M-M Dibenzhydroxamsäure = 14,47 g) ausgeführten Versuche derselben Art wurde 11 % der theoretisch möglichen Menge Diphenylharnstoff isoliert (Schmelzp. wie auf S. 140 angegeben); das Anilin wurde zur Entfernung der färbenden Substanzen mit Wasserdampf destilliert und im Destillat in Benzanilid übergeführt. Da hierbei nur 10 % der theoretisch möglichen Benzanilidmenge isoliert wurde, so muß bei der Aufarbeitung ein Versehen untergelaufen sein; zweifellos kann die Ausbeute wesentlich höher getrieben werden.

## 2. Drei Moleküle verdünnten Alkalis auf ein Molekül Dibenzhydroxamsäure.

20 M-M. pulverisierte Dibenzhydroxamsäure (4,82 g) wurde in 745 ccm 0,0805-fach normale Kalilauge (d. i. 60 M-M. KOH) eingetragen; auch hier ging bei sehr kurzem Schütteln die gesamte Säuremenge vollkommen in Lösung. Beim Erwärmen trat minimale Harnstoffabscheidung ein, als die Lösung 85° warm war. Bei 95° wurde die Lösung schwach bräunlich. Anilin- und Carbylamingeruch trat deutlich auf, Phenylisocyanatgeruch war nicht zu bemerken. Der Kolbeninhalt wurde noch 1½ Stunden auf dem Dampfbad erwärmt und dann abgekühlt. Die Diphenylharnstoffmenge war so gering, daß sie nicht vom Filter entfernt werden konnte, obwohl ein sehr kleines Filter verwendet worden war. Das Filtrat enthielt Benzoësäure, Anilin, Monobenzhydroxamsäure, wahrscheinlich auch etwas Phenylcarbylamin (s. o.), aber kein Hydroxylamin; wenigstens

---

<sup>1)</sup> Nach Lossen (Ann. Chem. 161, 349 [1872]) scheidet sich rohe Monobenzhydroxamsäure meist rot gefärbt ab.

konnte mittels Fehlingscher Lösung keine reduzierende Substanz nachgewiesen werden. Das Filtrat wurde angesäuert und ganz eingedampft; der Rückstand, welcher Fehlingsche Lösung energisch reduzierte, also wohl Hydroxylaminchlorhydrat<sup>1)</sup> enthielt, wurde mit sehr konzentrierter Kalilauge aufgenommen, in einen Kolben gespült und mit Warserdampf destilliert. Das Destillat (Anilinwasser) wurde mit Salzsäure stark angesäuert und eingedampft. Ausbeute: 1,33 g Anilinchlorhydrat = 10,3 M.-M. = 51% der theoretisch möglichen Menge.

### Diphenylharnstoff.

Die bei den bisher besprochenen Versuchen gewonnenen Quantitäten Diphenylharnstoff, die zum Teil, wie unten gezeigt werden wird, mit Dibenzhydroxamsäure verunreinigt waren, wurden vereinigt und einmal aus absolutem Alkohol umkristallisiert (95 ccm für 3,81 g Rohprodukt).<sup>2)</sup> Beim Erkalten kristallisierten 2,13 g Diphenylharnstoff in fast weißen, schwach rötlich gefärbten<sup>3)</sup> Nadeln aus, welche bei 233° weich zu werden beginnen und bei 235—236° unter Gasentwicklung<sup>4)</sup> zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0,2113 g Substanz gaben bei 16,4° und 754,8 mm 24,20 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$ :	Gefunden:
N	13,2
	13,2%

Beim weiteren Einengen der alkoholischen Mutterlaugen kristallisierte schließlich eine rötlich gefärbte Substanz aus, welche bei 145° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmolz und sich als Dibenzhydroxamsäure erwies. Ein Teil dieser Substanz wurde mit 3,0-fach normaler Natronlauge gekocht; hierbei blieb ein Teil ungelöst. Die erkaltete Lösung gab die

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich aus Monobenzhydroxamsäure durch Verseifung entstanden; s. Lossen, Ann. Chem. 161, 352 (1872).

<sup>2)</sup> d. i. auf 1,00 g Rohprodukt 25 ccm; reiner Diphenylharnstoff ist weniger löslich: 1,00 g erfordert zur Lösung 35—36 ccm siedenden absoluten Alkohol, nach Rotermund (Ann. Chem. 175, 260) etwas mehr als 35 ccm siedenden 98-prozent. Alkohol.

<sup>3)</sup> Vergl. Rotermund, Ann. Chem. 175, 259 (1875).

<sup>4)</sup> Das Präparat ist also noch nicht ganz rein; denn reiner Diphenylharnstoff schmilzt ohne jede Gasentwicklung.

Monobenzhydroxamsäurereaktion sehr intensiv. Ein anderer Teil der Substanz (0,41 g) wurde mit 55 ccm 0,074-fach normaler Kalilauge einige Zeit bei Zimmertemperatur geschüttelt; eine geringe Substanzmenge, die hierbei ungelöst blieb (glitzernde, schwach rötlich gefärbte Prismen; wahrscheinlich Diphenylharnstoff), wurde abfiltriert. Das fast farblose Filtrat, welches mit Chlorkalk keine Anilinreaktion gab, zeigte, als es erhitzt wurde, plötzlich, kurz bevor das Sieden begann, Anilingeruch und nun natürlich sehr intensive Violettfärbung mit Chlorkalk. Einige Zeit nach dem Auftreten des Anilingeruchs trat auch Carbylamingeruch schwach, aber unverkennbar deutlich hervor, so daß nach einiger Zeit der Anilingeruch ganz verdeckt war. Beim Ansäuern mit Salzsäure verschwand der Carbylamin-geruch vollkommen, bei Zusatz überschüssigen Alkalis und gelindem Erwärmen war nur noch Anilin- aber kein Carbylamin-geruch mehr zu bemerken. Eine Probe der nach Carbylamin riechenden Lösung gab deutlich die Reaktion der Monobenzhydroxamsäure. Durch diese Reaktionen ist die untersuchte Substanz wohl hinreichend als Dibenzhydroxamsäure gekennzeichnet.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß Diphenylharnstoff, der nach dem auf S. 138—139 beschriebenen Verfahren aus Dibenzhydroxamsäure dargestellt ist, unter so lebhafter Gasentwicklung schmilzt, daß zwischen 235° und 237° fast die Gesamtmenge des geschmolzenen Harnstoffs in den kälteren Teil des Röhrchens hinaufgetrieben wird. Diese Gasentwicklung rührt nicht oder sicher nur zum Teil von beigemengter Dibenzhydroxamsäure her, wie folgender Versuch zeigt: 1,70 g roher Diphenylharnstoff (beginnt bei 180°—190° weich zu werden und schmilzt bei 230° unter Gasentwicklung) wurde mit 220 ccm 0,074-fach normaler Kalilauge etwa eine halbe Stunde lang unter Umschütteln fast zum Sieden erwärmt. Die Klümpchen wurden mit dem Glasstab möglichst vollkommen zerdrückt. Eine nach dem Erkalten abfiltrierte Probe der alkalischen Lösung gab mit Chlorkalk kräftige Anilinreaktion<sup>1)</sup>; der so von Dibenzhydroxamsäure befreite Diphenylharnstoff beginnt

---

<sup>1)</sup> Ein sicher nur sehr kleiner Teil des so nachgewiesenen Anilins ist durch Verseifung des Diphenylharnstoffs entstanden (s. S. 149).

erst bei  $225^{\circ}$  weich zu werden und schmilzt bei  $235^{\circ}$ — $236^{\circ}$  zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die unter starker Gasentwicklung emporgetrieben wird. Auch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt der Harnstoff beim Schmelzen die Gasentwicklung (s. S. 142). Reiner Diphenylharnstoff zeigt, wie bereits erwähnt, diese Eigenschaft nicht, oder wenigstens erst bei einer etwas höheren Temperatur ( $250^{\circ}$ — $265^{\circ}$ ).

### Anilin.

Das bei den bisher besprochenen Versuchen gewonnene Anilin wurde als solches noch durch folgende Reaktionen erwiesen: mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure wurde die bekannte blaue Färbung erhalten; mit Benzoylchlorid entstand bei der Schotten-Baumannschen Reaktion Benzanilid (aus Alkohol<sup>1)</sup> Blättchen vom Schmelzpunkt  $160^{\circ}$ ). Das auf S. 141 erwähnte Benzanilid zeigte einen schwachen gelblichen Stich, der auch dann nicht verschwand, als das Benzanilid einmal aus siedendem Alkohol und dann noch einmal aus Benzol umkristallisiert wurde; Schmelzpunkt  $160^{\circ}$ .

0,3146 g Substanz gaben bei  $17,0^{\circ}$  und 759,0 mm 19,8 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$ :		Gefunden:
N	7,1	7,2 %.

### Qualitativer Nachweis der Dibenzhydroxamsäure mittels der Chlorkalkreaktion.

Zur Erkennung der Dibenzhydroxamsäure diente bisher die Überführung in Diphenylharnstoff mittels der genau berechneten Menge verdünnter Alkalilauge oder die Überführung in Monobenzhydroxamsäure beim Kochen mit überschüssiger, nicht zu verdünnter Alkalilauge. Die vorliegende Versuchsreihe zeigt, daß man auch auf das Verhalten gegen überschüssige, sehr verdünnte Alkalilauge einen sehr empfindlichen Nachweis der Dibenzhydroxamsäure gründen kann. 100 mg Dibenzhydroxamsäure wurde in 30 ccm 0,06-fach normaler Natronlauge bei Zimmertemperatur gelöst; 1,00 ccm dieser Lösung wurde mit 10,00 ccm Wasser verdünnt. 1,00 ccm

---

<sup>1)</sup> 1,00 g reines Benzanilid erfordert zur Lösung in der Siedehitze etwa 6,7 ccm siedenden Alkohol ( $D = 0,815$ ).

dieser letzteren Lösung (enthält 0,3 mg Dibenzhydroxamsäure) genügt eben noch zum Nachweis; denn wenn man gerade bis zum Sieden erwärmt, dann das Reagensglas mit Watte verschlossen noch 5—10 Minuten in ein kräftig kochendes Wasserbad stellt, dann abkühlt, und vorsichtig mit einigen Tropfen Chlorkalklösung<sup>1)</sup> versetzt, so färbt sich die Lösung im Verlaufe einiger Minuten zwar nicht sehr tief, aber durchaus charakteristisch violett. Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, daß Dibenzhydroxamsäuremengen, die sicherlich für eine Schmelzpunktsbestimmung nicht ausreichen, durch nicht zu kurzes Erwärmen (wie oben beschrieben) mit 0,06-fach normaler Natronlauge Anilinnengen geben, die mittels der Chlorkalkreaktion noch sicher erkannt und nachgewiesen werden können.

#### Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Natriums in konzentrierter alkalischer Lösung.

25 ccm 5,8-fach normale Natronlauge (= 145 M.-M. NaOH) wurde mit 25 ccm Wasser verdünnt und 20 M.-M. gepulverte Dibenzhydroxamsäure (4,82 g) eingetragen. Diese Mischung wurde am Rückflußkühler gekocht; schon nach einer Stunde war Anilingeruch deutlich wahrzunehmen. Der Nachweis des Anilins in der abgekühlten Flüssigkeit mittels Chlorkalk wollte anfangs nicht einwandfrei gelingen; schließlich führte folgende Methode zum Ziele. Eine Probe der filtrierten Flüssigkeit wurde zunächst mit überschüssigem Barytwasser versetzt und der hierbei entstehende Niederschlag (Barymcarbonat und eventuell auch monobenzhydroxamsaures Baryum) abfiltriert; das Filtrat färbte sich auf Zusatz von Chlorkalk schön violett.

Ferner wurde die gleiche Menge Dibenzhydroxamsäure (20 M.-M. = 4,82 g) mit 50 ccm 5,8-fach normaler Natronlauge am Rückflußkühler gekocht; nach einer Stunde roch die Flüssigkeit deutlich nach Anilin, nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nach Phenylcarbylamin; doch konnte das Anilin auch nicht mittels der oben beschriebenen Methode (zunächst Fällung mit Baryt) nachgewiesen werden. Nachdem der Kolbeninhalt nochmals 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht war,

---

<sup>1)</sup> Bereitet aus 40 g Chlorkalk und 1 l Wasser.

wurde eine Probe abgekühlt; dieselbe erstarrte zu einem dichten Brei feiner, weißer Nadeln; diese Probe reduzierte Fehlingsche Lösung schon bei Zimmertemperatur (Hydroxylamin), und gab die Monobenzhydroxamsäurereaktion sehr intensiv. Zum Nachweis des Anilins wurde der Kolbeninhalt mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet und der Äther abdestilliert. Hierbei blieb nicht ein öliges Rückstand zurück, sondern eine kleine Menge feiner Nadeln, die möglicherweise eine kleine Menge Anilin aufgesaugt hielten. Dieselben wurden mit einigen Tropfen kalten Wassers aufgenommen und die klare Lösung mit Chlorkalk versetzt; sofort färbte sich die Flüssigkeit tief violett. Die Ursache der eigentümlichen Erscheinung, daß unter den oben beschriebenen Umständen der direkte Nachweis des Anilins mit Chlorkalk Schwierigkeiten macht, kann ich nicht genau angeben. Ich glaube nicht, daß die Konzentration der Natronlauge die Chlorkalkreaktion gestört hat, denn ich habe mich durch einen Kontrollversuch überzeugt, daß in 5,8-fach normaler Natronlauge die Violettfärbung zwar sehr beträchtlich langsamer entsteht, schließlich (nach ca. 10 Minuten) jedoch dieselbe Tiefe der Nüance erreicht, wie in sehr schwach alkalischer Lösung.<sup>1)</sup>

---

Bei einigen der oben beschriebenen Versuche enthält die Reaktionsmasse am Schlusse nebeneinander Anilin und Diphenylharnstoff. Zur Entscheidung der Frage, welche von diesen Substanzen die primäre und welche die sekundäre ist, wurden folgende Versuche ausgeführt:

#### Einwirkung von Wasser auf Phenylisocyanat bei 0°.

Ein dünnwandiges Röhrchen, in welchem 1,57 g Phenylisocyanat eingeschmolzen war, wurde in einer dickwandigen Flasche zertrümmert, welche 250 ccm eiskaltes Wasser enthielt. Durch möglichst schnelles Schütteln wurde das

---

<sup>1)</sup> Nietzki gibt an, die Chlorkalkreaktion werde durch überschüssiges Alkali nicht gestört. Ber. 27, 3264 (1894).

Isocyanat feinstens verteilt; die öligen Tropfen wurden im Verlauf von fünf bis zehn Minuten allmählich undurchsichtig weiß, teigig und schließlich fest. Der Flascheninhalt roch noch nach 2 Stunden stark und sehr stechend nach Phenylisocyanat, obwohl er inzwischen Zimmertemperatur angenommen hatte. Am nächsten Morgen war der Isocyanatgeruch verschwunden, Phenylcarbylamingeruch war nicht zu bemerken, wohl aber ein äußerst schwacher, angenehmer, esterartiger Geruch. Die wäßrige Lösung gab mit Chlorkalk eine nur äußerst schwache Anilinreaktion.<sup>1)</sup> Der weiße Niederschlag (Diphenylharnstoff) wurde abfiltriert und aus siedendem, absolutem Alkohol umkristallisiert; lange, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 234°—235°.

#### Einwirkung von sehr verdünnter Kalilauge auf Phenylisocyanat bei 0°.

Ein dünnwandiges Röhrchen, in welchem 14,0 M.-M. = 1,67 g Phenylisocyanat (von Kahlbaum) eingeschmolzen war, wurde in einer dickwandigen Flasche zertrümmert, welche 250 ccm eiskalte 0,162-fach normale Kalilauge (40,5 M.-M. KOH) enthielt. Nachdem etwa eine bis zwei Minuten lang kräftig geschüttelt worden war, war die Gesamtmenge des Isocyanats vollkommen verschwunden; in der klaren und farblosen Flüssigkeit war nur eine minimale, nicht wägbare Spur eines feinen weißen Niederschlages suspendiert; der Isocyanatgeruch war nach dieser sehr kurzen Zeit bereits vollkommen verschwunden; an seine Stelle war ein schwacher aber deutlicher Phenylcarbylamingeruch getreten. Die Lösung gab mit Chlorkalk sehr intensiv die violette Anilinreaktion; der Carbylamingeruch verschwand beim Ansäuern der Lösung und war nach dem Zusatz von überschüssigem Alkali selbst in der Wärme nicht mehr zu bemerken; die Lösung roch jetzt nur noch nach Anilin. Als der Versuch mit einer aus Dibenzhydroxamsäure

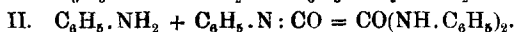
---

<sup>1)</sup> Bei dem Versuch von S. 138, bei welchem Phenylisocyanat in siedendem Wasser zersetzt worden war, war neben Diphenylharnstoff Anilin in zweifellos größerer Menge entstanden, als bei obigem Versuch.

bereiteten<sup>1)</sup> Phenylisocyanatprobe wiederholt wurde, trat kein Phenylcarbylamingeruch auf, sondern nur der des Anilins.

Daß Isocyansäureester von Alkalien schnell in Kohlendioxyd und primäre Amine zerlegt werden, ist ja schon längst bekannt. Daß aber Phenylisocyanat von so verdünnter Kalilauge so viel schneller angegriffen wird, als von Wasser, scheint noch nicht bekannt zu sein. Auf Grund dieser Versuche ist es verständlich, daß bei der Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums aus der heißen, neutralen Lösung Phenylisocyanat mit den Wasserdämpfen entweicht, aber nicht aus einer hinreichend alkalischen Lösung.

Die Bildung des Diphenylharnstoffs in völlig oder fast neutraler Lösung ist offenbar ein in zwei Phasen sich abspielender Prozeß:



Die erste Reaktion verläuft unter diesen Umständen mit einer verhältnismäßig nicht sehr großen Geschwindigkeit (vgl. S. 146 — 147). Beschleunigt man jedoch diesen Vorgang durch Alkalizusatz beträchtlich (s. S. 147), so wird die zweite Reaktion sehr oder ganz zurückgedrängt, denn sie erfordert unzersetztes Phenylisocyanat in der Lösung. Die Tatsache, daß Dibenzhydroxamsäure mit überschüssigem, sehr verdünntem Alkali wenig oder gar keinen Diphenylharnstoff, aber um so mehr Anilin liefert, findet so eine einleuchtende Erklärung. Nach dieser Interpretation ist also das primäre Umwandlungsprodukt des Phenylisocyanats in wäßrigen Lösungen nicht Diphenylharnstoff, sondern unter allen Umständen Anilin. Daß nur ein sehr kleiner Teil des Diphenylharnstoffs in Berührung mit dem heißen, verdünnten Alkali in Kohlensäure und Anilin

---

<sup>1)</sup> Pieschel, Ann. Chem. 175, 305 (1875). Die Darstellung größerer Mengen Dibenzhydroxamsäure bereitet keine Schwierigkeiten; die Substanz hält sich lange Zeit hindurch vollkommen unverändert; sie ist daher meines Erachtens in allen solchen Fällen ein sehr empfehlenswertes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Phenylisocyanat, wo es sich um möglichst schnelle und bequeme Gewinnung nicht zu großer Mengen handelt.



zerfällt, zeigt folgender Versuch: 1,00 g Diphenylharnstoff (von Kahlbaum) (1 Mol.) wurde mit 150 ccm 0,081-fach normaler Kalilauge (2,58 Mol. KOH)  $1\frac{1}{4}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht; nach dem Abkühlen gab eine Probe mit Chlorkalk nur eine äußerst schwache Anilinreaktion. Erst nachdem noch 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht worden war, gab die erkaltete wäßrige Flüssigkeit eine sehr deutliche Anilinreaktion.

Die Anregung zu dieser Arbeit gaben einige Versuche, welche Herr R. Colosser auf meine Veranlassung ausgeführt hatte. Bei der experimentellen Durcharbeitung dieser Beobachtungen wurde ich von Herrn Dr. A. Gert auf das eifrigste und gewissenhafteste unterstützt; ich spreche ihm auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank aus. Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Geheimrat W. Lossen für die lebenswürdige Mitteilung einiger wichtiger Litteraturnachweise verpflichtet.

---