

498. A. Pinner und J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf die beiden Chloralcyanhydrine.

(Vorgetragen von Hrn. Pinner in der Sitzung vom 27. Juni.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns¹⁾ in der Absicht, die Harnsäure synthetisch darzustellen, Harnstoff auf Trichlormilchsäure einwirken lassen und gezeigt, dass hierbei ebenso wie bei der Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Trichlormilchsäure dieselben Verbindungen entstehen, welche mit Hülfe dieser Stickstoffverbindungen aus Glyoxal gewonnen worden sind, dass demnach zunächst aus der Trichlormilchsäure Dichloraldehyd sich bildet, welches seinerseits in Glyoxal übergeht. Da diese Umwandlung der Trichlormilchsäure in Dichloraldehyd vollkommen analog der interessanten von Wallach aufgefundenen Umwandlung des Chloralcyanhydrins, d. h. des Nitrils der erwähnten Säure, in Dichloressigsäure ist, haben wir die Reaction zwischen Harnstoff und den beiden Chloralcyanhydrinen, welche vor zehn Jahren bereits Gegenstand einer oberflächlichen Untersuchung gewesen ist, etwas sorgfältiger studirt.²⁾

Dabei stellte sich heraus, dass sowohl aus dem Cyanhydrin des gewöhnlichen Chlorals $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CN}$ als auch dem des Butyrychlorals $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CN}$ durch Harnstoff mehrere Producte entstehen, deren Reindarstellung Anfangs gewisse Schwierigkeiten bot, und von denen auch noch nicht alle in analysfähigem Zustande gewonnen sind. Daraus erklärt sich leicht, dass bei der früheren oberflächlichen Untersuchung das Reactionsproduct zwischen Chloral und Harnstoff in nicht ganz reinem Zustande analysirt und auch falsch interpretirt worden ist. Bei beiden Cyanhydrinen findet die Reaction unter Blausäureentwickelung statt, so dass eine Regenerirung der Chlorale einzutreten scheint. Aber die Producte sind völlig verschieden von den so leicht zu erhaltenden Chloralharnstoffen.

¹⁾ Pinner, Darstellung von Glyoxalderivaten aus Trichlormilchsäure, Diese Berichte XVII, 1997. Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dass die daselbst S. 1999 beschriebene Verbindung $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$, welche als Dichlorvinylharnstoff $\text{CCl}_2 : \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$ bezeichnet worden ist, sich als identisch mit der von Schiff, Ann. 151, 208 aus Dichloraldehyd und Harnstoff gewonnenen Verbindung gleicher Zusammensetzung erwiesen hat und demnach als Dichloräthylidenharnstoff, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ aufzufassen ist.

P.

²⁾ Pinner und Fuchs: Zur Kenntnis des Chlorals, Diese Berichte X, 1069. Pinner und Klein: Beiträge zur Kenntniss des Butylchloralcyanhydrats, diese Berichte XI, 1490.

Die Cyanhydrine und der Harnstoff wurden in trockenem Zustande auf einander einwirken gelassen. Bei gewöhnlicher Temperatur war eine Reaction nicht zu beobachten. Wurden aber die beiden Ingredienzen über freiem Feuer schwach erwärmt, so trat bald eine so heftige Reaction ein, dass ein grosser Theil der Substanz vollständig zerstört wurde. Durch eine grosse Reihe von Versuchen wurden die Bedingungen für die Leitung der Operation ausfindig gemacht.

Chloralecyanhydrin und Harnstoff.

Gleiche Theile (je 20 g) beider Stoffe werden in ziemlich geräumigem Kolben im Schwefelsäure- oder Paraffinbade langsam auf 90° erwärmt und bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis die anfangs klar geschmolzene Masse durch Ausscheiden von kleinen weissen Nadeln in einen Brei verwandelt ist und die Gasentwickelung nachgelassen hat. Darauf lässt man die Temperatur allmählich auf 110° steigen, bis nur noch wenig Gasbläschen durch den zähen Brei emporsteigen. Die Operation erfordert etwa 3 Stunden. Nach dem Erkalten wird die Masse mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser versetzt und im Wasserbade unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge erwärmt, bis der unlösliche krystallinische Rückstand rein weiss geworden ist. Dieser letztere wird abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Auswaschwasser chlorfrei abläuft. Der so gewonnene feste Körper ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bildet weisse Nadelchen, die bei sehr hoher Temperatur ohne zu schmelzen sich zersetzen, und besitzt die Zusammensetzung C₄H₇Cl₃N₄O₂. Er ist also Trichloräthylidendiureid CCl₃.CH(NH.CO.NH₂)₂.

Gefunden: C = 19.36, H = 3.16, Cl = 42.75, N = 23.7 pCt.¹⁾
 C = 19.38, H = 3.13, Cl = 43.12, N = 21.9 »
 Berechnet: C = 19.2, H = 2.8, Cl = 42.6, N = 22.4 »

¹⁾ Bei der früheren Untersuchung ist diese Verbindung, wie oben bereits bemerkt, nicht in reinem Zustande, sondern gemengt mit Biuret und Cyanursäure erhalten worden. Die damals gefundenen Zahlen zeigten daher einen zu niedrigen Chlorgehalt und zu hohen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt an. Es wurde deshalb damals unter Reserve für die Verbindung die Formel C₃H₅Cl₂N₃O aufgestellt, welche 21.18 pCt. Kohlenstoff, 2.94 pCt. Wasserstoff, 41.76 pCt. Chlor und 24.7 pCt. Stickstoff verlangt. Zugleich wurde damals beobachtet, dass durch Lösen der Substanz in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser der Kohlenstoffgehalt derselben herabgedrückt werde, so dass aus einer so behandelten Probe nur 20.0 und 19.99 pCt. Kohlenstoff erhalten wurden. Allein diese Aenderung in der Zusammensetzung wurde als theilweise Zersetzung der Substanz erachtet und der schon damals gefundene Weg zur Reinigung der Verbindung nicht weiter verfolgt. Vergl. Diese Berichte X, 1069.

Die nach Abscheidung des Diureids aus dem Reactionsproduct gewonnene wässrige Lösung wird bis zur Krystallhaut eingedampft und krystallisiren gelassen. Die nun sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich nach wiederholtem Umkrystallisiren durch ihre Zusammensetzung, ihren Schmelzpunkt (190—191°) und ihre charakteristische Reaction als Biuret $C_2H_5N_3O_2$:

Gefunden: C = 23.22, H = 5.30, N = 40.46 pCt.

Berechnet: C = 23.30, H = 4.85, N = 40.77 ,

Die Mutterlauge enthält ausser reichlichen Mengen Salmiak noch leicht lösliche Substanzen, deren Reindarstellung nicht gelungen ist.

Wendet man beim Erwärmern von Chloralcyianhydrin und Harnstoff zu grosse Mengen, etwa je 50 g beider Stoffe, auf einmal an, so wird die Reaction beim Erwärmern sehr heftig, die Temperatur der Masse steigt auf über 200°, und man kann das Diureid, welches auch hierbei, wenn auch in geringerer Ausbeute gewonnen wird, nur durch Waschen mit sehr verdünnter Natronlauge reinigen. Die Menge des Biurets verschwindet bis auf geringe Spuren, dafür entsteht in reicherlicher Quantität Cyanursäure.

Da sowohl Biuret als auch Cyanursäure lediglich der Wirkung der aus der Zersetzung des Chlorals sich bildenden Salzsäure auf Harnstoff ihre Entstehung verdanken, ist demnach das Diureid das einzig fassbare primäre Reactionsproduct zwischen Chloralcyianhydrin und Harnstoff.

Butyrychloralcyianhydrin und Harnstoff.

Das Butyrychloralcyianhydrin, welches zumeist unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat, reagirt weit weniger heftig auf Harnstoff, als das gewöhnliche Chloralcyianhydrin, man kann deshalb grössere Mengen auf einmal in Arbeit nehmen, wenn man die Vorsicht befolgt, die Temperatur des Bades sorgfältig zu reguliren.

Je 30—40 g der beiden in gleichen Gewichtsmengen angewendeten Ingredienzien werden im Schwefelsäurebade auf 100—105° erhitzt. Die Masse schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher alsbald Gasblasen (Blausäure) aufzusteigen beginnen, und allmählich scheiden sich grosse blätterige Krystalle aus, während zugleich die Gasentwicklung etwas heftiger wird. Sobald die Schmelze ganz undurchsichtig geworden ist, lässt man die Temperatur langsam auf 120° steigen und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die Masse völlig erstarrt ist. Die Operation dauert 3—4 Stunden. Nach dem Erkalten kocht man die meist dunkel gefärbte Masse mit der zehnfachen Menge Wasser aus, wobei der grösste Theil in Lösung geht, während ein kleinerer Theil zurückbleibt. Dieser letztere zeigt sich als eine

von braunem Harz durchsetzte krystallinische Masse, deren Reinigung sowohl durch wiederholtes Umkrystallisiren aus vielem Alkohol, besser aber durch Waschen mit verdünntem Ammoniak gelingt. Letzteres löst nämlich die färbenden harzigen Verunreinigungen. Die so gewonnene in Wasser äusserst wenig lösliche Substanz krystallisiert aus etwas verdünntem Alkohol in kleinen derben anscheinend quadratischen Prismen, die bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen unter Verbreitung eines intensiven Acetanidgeruchs sich zersetzen, sehr schwer in Alkohol und Eisessig, nicht in Aether, Ligroin u. s. w. sich lösen und schwach saure Eigenschaften besitzen. Sie sind nämlich in verdünnter kalter Natronlauge leicht löslich und durch Salzsäure daraus wieder fällbar. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_8Cl_3N_3O_2$:

Gefunden: C = 27.70, H = 3.43, N = 16.60, Cl = 41.03 pCt.

C = 27.88, H = 3.42, N = 16.18, Cl = 40.99 »

C = 27.94, H = 3.47 »

Berechnet: C = 27.64, H = 3.07, N = 16.12, Cl = 40.88 »

Die Verbindung lässt sich am einfachsten als das Condensationsproduct zwischen Butyrychloral und Biuret auffassen:



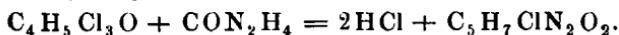
und würde die Constitution $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH < \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{matrix} > NH$ besitzen. Sie sei vorläufig Butyrychloralbiuret genannt.

Wie oben erwähnt, löst sich die Hauptmasse des Reactionsprodukts in heissem Wasser auf. Diese Lösung, welche zweckmässig auf 40 g in Arbeit genommenes Cyanhydrin ca. 2 L beträgt, lässt nach 24 stündigem Stehen eine kleine Menge harziger Masse sich abscheiden. Nach Entfernung des Harzes durch Filtration wird die hellgelbe Lösung auf etwa die Hälfte, d. h. bis zur Bildung einer Krystallhaut, eingedampft und dann mehrere Stunden stehen gelassen. Hierbei scheidet sich in reichlichen Mengen eine in rhombischen Täfelchen krystallisirende, bei $224 - 225^\circ$ unter Gasentwickelung schmelzende Substanz aus, welche schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich, am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wird. Neben dieser Substanz scheidet sich namentlich bei Verarbeitung grösserer Mengen aus den alkoholischen Mutterlaugen eine leichter lösliche, in flachen Prismen krystallisirende, bei 194° unter Gasentwickelung schmelzende und dann bei dieser Temperatur wieder erstarrende, und bei weiterem Erhitzen bei 209° abermals unter Gasentwickelung theilweise schmelzende und nun völlig erstarrende Substanz aus, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt und identische Zersetzungsproducte liefert, wie die bei 224° schmelzende Substanz. Wir glauben daher, dass es sich hier nur um einen Fall von Dimorphismus handelt.

Aus den wässerigen Mutterlaugen der bei 224° schmelzenden Verbindung erhält man bei weiterem Eindampfen noch etwas von derselben Substanz, dann aber neben Salmiak eine in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht lösliche Substanz in glänzenden anscheinend rhombischen Prismen, deren Reindarstellung noch nicht beendet ist.

Unterbricht man das Erhitzen von Butyrychloralcyanoxydrin mit Harnstoff auf 100—105° nach mehreren Stunden, ohne die Temperatur auf 120° zu steigern, so erhält man beim Auskochen der Schmelze mit Wasser als Hauptproduct ebenfalls die bei 224° schmelzende Substanz, daneben aber statt der Biuretverbindung ein dickes, dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Oel, welches auch nach mehrtagigem Stehen nicht erstarrt, aber beim Uebergießen mit starkem Ammoniak unter Erwärmung in kurzer Zeit in eine grossblätterige farblose Krystallmasse sich umwandelt. Diese Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser und zeigen nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 115°. Die Reaction ist nicht weiter verfolgt worden.

Die bei 224° schmelzenden Krystalle besitzen die Zusammensetzung $C_5H_7ClN_2O_2$ und sind nach der Gleichung entstanden:



Gefunden: C = 37.18, H = 4.98, Cl = 22.88, N = 17.13 pCt.

C = 36.48, H = 4.64, Cl = 21.95, N = 17.50 →

C = 36.79, H = 4.60, Cl = 21.87, N = 17.18 →

Berechnet: C = 36.92, H = 4.31, Cl = 21.85, N = 17.20 →

Zu den Analysen wurde stets Material neuer Darstellung verwendet.

Die bei 193° und dann wieder bei 209° schmelzende Substanz lieferte folgende Zahlen:

Gefunden: C = 37.16, H = 4.58, Cl = 21.87, N = 17.9 pCt.

Berechnet: C = 36.92, H = 4.31, Cl = 21.85, N = 17.2 →

Ausser den erwähnten Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Harnstoff auf Butyrychloral auch noch Biuret und Cyanursäure in kleinen Quantitäten. Was die Ausbeute an den einzelnen Verbindungen betrifft, so hängt dieselbe wesentlich von der Temperatur und der Dauer der Reaction ab, stets aber ist die bei 224° schmelzende Verbindung $C_5H_7ClN_2O_2$ das Hauptproduct, das unschmelzbare $C_6H_8Cl_3N_3O_2$ nur Nebenproduct. Durchschnittlich haben wir, auf die Menge des zur Verwendung gekommenen Butyrychloralcyanoxydrins berechnet, ca. 60 pCt. der erstenen und 6—7 pCt. der zweitenen Verbindung erhalten.

Die Substanz $C_5H_7ClN_2O_2$ ist nun nichts anderes als Monochlorcrotonylharnstoff $CH_3 \cdot CH = CCl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Dieselbe ist bereits bei der ersten oberflächlichen Untersuchung vor

10 Jahren in nahezu reinem Zustande erhalten (ihr Schmelzpunkt wurde damals zu 216° gefunden) und auch richtig interpretirt worden (vergl. diese Berichte XI, 1489). Die Entstehung des Chlorcrotonylharnstoffs aus Butyrychloralcyanoxydrin und Harnstoff bietet nichts Auffälliges, seitdem der Uebergang des Butyrychlorals in Monochlorcrotonsäure durch Cyankalium von Wallach¹⁾ nachgewiesen worden ist.

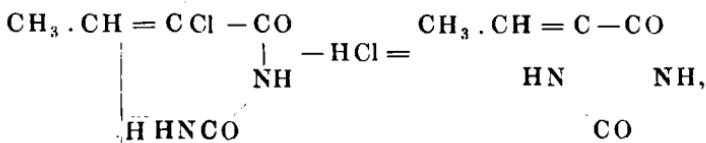
Allein diese Harnstoffverbindung bietet durch ihre glatte Zersetzung beim Schmelzen ein erhöhtes Interesse dar. Wie oben bereits bemerkt, tritt sowohl bei der bei 224° als bei der bei 209° schmelzenden Substanz beim Schmelzen Gasentwicklung auf. Es spaltet sich hierbei aus der Verbindung 1 Molekül Salzsäure ab, wie sowohl qualitativ (durch Einleiten des Gases in Silberlösung) als auch quantitativ (durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Schmelzen) nachgewiesen wurde. Der Gewichtsverlust beträgt 22 Proc., berechnet 22.46 pCt.

Mit der Gasentwickelung beginnt die Substanz nach kurzer Zeit bei der Schmelztemperatur zu ersticken und ist mit Aufhören der Gasentwickelung in eine feste, nicht schmelzende, sondern bei hoher Temperatur völlig sich zersetzende Substanz umgewandelt. Aus Wasser, worin dieselbe in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert sie in hellgrauen Nadeln, welche in der Analyse die Zusammensetzung $C_5H_6N_2O_2 = C_5H_7ClN_2O_2 - HCl$ bestätigte:

Gefunden: C = 47.63, H = 5.20, N = 22.35 pCt.

Berechnet: C = 47.62, H = 4.77, N = 22.22 »

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass diese unschmelzbare Verbindung in folgender Reaction aus dem Crotonylharnstoff entstanden ist:



so dass mit dieser Verbindung der erste Repräsentant einer neuen Körperklasse gewonnen ist, die ihrer Constitution nach den Pyrazolen von Knorr sehr nahe steht, und die wir aus den in der folgenden Abhandlung entwickelten Gründen als Metapyrazolone vorläufig bezeichnen möchten, weil in ihnen die zwei Stickstoffatome in dem fünfgliedrigen Ring zu einander in Metastellung sich befinden. Es ist uns auf anderem Wege²⁾ gelungen, nicht nur eine Reihe von Ver-

¹⁾ Diese Berichte VI, 114.

²⁾ Vergl. die folgende Abhandlung »Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Cyanhydrinen«.

tretern dieser Körperklasse zu gewinnen, sondern vor Allem eine allgemeine und leicht ausführbare Reaction zu ihrer Darstellung ausfindig zu machen. Wir haben deshalb die weitere Untersuchung des Aethylidenpyrazolons $C_2H_4 \cdot C_3H_2O_2N_2$ vorläufig nicht weiter verfolgt.

494. A. Pinner und J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Cyanhydrine.

I. Mittheilung.

(Vorgetragen von Hrn. A. Pinner in der Sitzung vom 27. Juni.)

Angeregt durch die in der vorhergehenden Abhandlung niedergelegten Resultate haben wir begonnen, die Reactionen zwischen Harnstoff und den Additionsproducten von Blausäure mit anderen, chlorfreien, Aldehyden zu studiren. Es ist ja bekannt, dass diese als Cyanhydrine bezeichneten Nitrile von α -Oxysäuren sehr leicht ihr Hydroxyl gegen den Ammoniakrest austauschen, wie namentlich durch die schönen Untersuchungen von Tiemann nachgewiesen worden ist. Es war zu erwarten, dass der Harnstoff ähnlich dem Ammoniak sich verhalten und Harnstoffderivate von Nitrilen liefern würde, deren Verseifung zu Säuren wahrscheinlich erschien. Unsere Untersuchung hat nur im ersten Punkte unsere Annahme bestätigt. Lässt man Harnstoff auf irgend ein Cyanhydrin bei höherer, wegen der Leichtzersetzung der Cyanhydrine genau regulirter Temperatur, einwirken, so spaltet sich Wasser ab, und man erhält in ausgezeichneter Ausbeute das Harnstoffderivat:



Diese Ureide liefern beim Kochen mit Alkalien wenig fassbare Producte, dagegen erhält man aus ihnen durch Kochen mit Säuren zwar nicht die erwarteten Carbonsäuren, sondern vielmehr die aus diesen durch Abspaltung von Wasser entstehenden Condensationsproducte nach folgenden zwei Gleichungen:

