

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.**

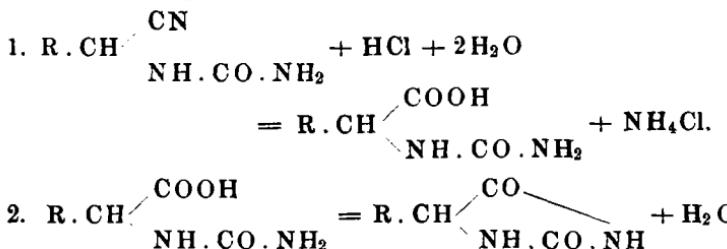
I. Mittheilung.

(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  $\alpha$ -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:



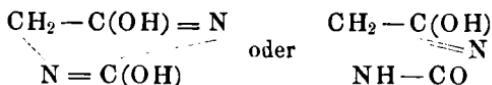
Diese Ureide liefern beim Kochen mit Alkalien wenig fassbare Producte, dagegen erhält man aus ihnen durch Kochen mit Säuren zwar nicht die erwarteten Carbonsäuren, sondern vielmehr die aus diesen durch Abspaltung von Wasser entstehenden Condensationsproducte nach folgenden zwei Gleichungen:



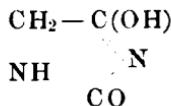
Die so resultirenden Verbindungen, welche sich von der Grundform  
 $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH}$



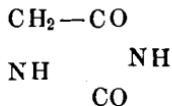
ableiten, gehen sehr leicht in isomere Verbindungen über, welchen sehr wahrscheinlich die Constitution



zukommt, so dass sie, namentlich wenn die letzte Formel als die richtige sich erweisen sollte, in naher Beziehung stehen zu den von Knorr entdeckten Pyrazolen, nur dass bei den Pyrazolen, welche von den Hydrazinen sich herleiten, die beiden Stickstoffatome benachbart sind, während die Verbindungen dieser vom Harnstoff derivirenden Körperklasse beide Stickstoffatome durch ein  $-\text{CO}-$  getrennt enthalten. Um die vielen neuen in letzter Zeit gebildeten Namen nicht um einen zu vermehren, seien die Verbindungen



als Metapyrazole, die Verbindungen



als Metapyrazolone bezeichnet. Der Uebergang der Metapyrazolone in Metapyrazole würde in dem des Carbostyrils in Oxychinolin sein Analogon haben.

Wir haben, um die Tragweite der Reaction zu erkennen, bis jetzt vier Cyanhydrine der Einwirkung des Harnstoffs unterworfen, und zwar das Cyanhydrin des Acetaldehyds  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CN}$ , das des Valeraldehyds  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CN}$ , des Benzaldehyds  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CN}$  und des Zimmtaldehyds  $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CN}$ . Wir beabsichtigen aber, nicht nur Cyanhydrine anderer Aldehyde noch in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, sondern auch die Cyanhydrine von Ketonen, ebenso aber auch statt des Harnstoffs andere Amide, und namentlich die zweibasischer Säuren, auf Cyanhydrine einwirken zu lassen. Vorläufig können wir nur die ersten Resultate dieser weitläufigen Untersuchungsreihe mittheilen. Wir haben zuerst das Zimmtaldehydcyanhydrin in Arbeit genommen, dann das Benzaldehydcyanhydrin, dann das Valeraldehydcyanhydrin und wollen in derselben Reihenfolge unsere Versuche hier auch beschreiben.

Erwärmte man ein Gemisch gleicher Moleküle Harnstoff und Zimmtaldehydcyanhydrin, dessen leichte Darstellbarkeit von dem Einen von uns vor einiger Zeit kurz mitgetheilt worden ist<sup>1)</sup>, im Schwefelsäurebade, so schmilzt das Gemisch bei ca. 80° zu einer klaren Flüssigkeit. Lässt man langsam die Temperatur auf 96° steigen, so beginnt unter ruhiger Gasentwickelung die Reaction. Man erhält das Bad bei dieser Temperatur, bis die Gasentwickelung aufhört. Allmählich bilden sich in der braun werdenden Schmelze grosse Krystallblätter, die sich so vermehren, dass nach mehreren Stunden die ganze Masse zu einem festen Kuchen erstarrt. Nun ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten krystallisiert man die Masse aus heissem Alkohol um. Während der Reaction findet ununterbrochen Blausäureentwicklung statt, es zersetzt sich demnach gleichzeitig das Cyanhydrin zu Zimmtaldehyd, welches theilweise verharzt, trotzdem aber leicht in den alkoholischen Mutterlaugen nachgewiesen werden kann. Dadurch wird natürlich die Ausbeute an Harnstoffderivat herabgedrückt. Trotzdem ist dieselbe recht befriedigend. Denn obwohl wir unreines Cyanhydrin angewendet haben, haben wir vom verwendeten Cyanhydrin ca. 40 pCt. reines Ureid gewonnen.

#### Der Phenylcrotonnitrilharnstoff:



krystallisiert aus Alkohol in zu grossen Warzen vereinigten Nadeln, die schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol sich lösen, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser zwar bei längerem Kochen aber nur unter Zersetzung löslich sind, bei 160° unter tiefgreifender Zersetzung schmelzen und in der Analyse die folgenden Zahlen lieferten:

Gefunden: C = 64.64, H = 5.80, N = 21.22 pCt.

C = 65.13, H = 5.78, N = 21.62 →

C = 65.14, H = 5.82, N = 21.33 →

Berechnet: C = 65.60, H = 5.42, N = 20.89 →

Durch Alkalien wird das Nitril beim Kochen in säureartige Producte übergeführt, welche den Analysen zu Folge Gemenge von Substanzen sein müssen. Dagegen erhält man durch Kochen mit verdünnter Salzsäure daraus sofort ein einheitliches Product. Man trägt am besten das Nitril in die 60—80fache Menge verdünnter heißer Salzsäure ein und kocht, bis ein Tropfen auf einem Uhrglase keine Oeltröpfchen mehr, sondern Krystallchen abscheidet. Dann wird schnell durch einen Heisswassertrichter filtrirt. Beim Erkalten krystallisiert die Substanz analysenrein in weissen glänzenden Blättchen,

<sup>1)</sup> Pinner, diese Berichte XVII, 2010.

die leicht in Alkohol, ziemlich schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser löslich sind. In concentrirten Alkalien lösen sie sich, werden aber beim Ansäuern der Lösung nicht wieder gefällt. Die Substanz schmilzt bei 171—172°, erstarrt aber nach kurzer Zeit bei der Schmelztemperatur wieder und schmilzt nun erst bei 194—195°, indem sie sich in eine isomere Verbindung verwandelt. Ebenso wird sie beim Lösen in schwach alkalisch gemachtem heissen Wasser durch Essigsäure in Nadeln vom Schmelzpunkt 198° gefällt. Die Zusammensetzung der Verbindung ist  $C_{11}H_{10}N_2O_2$ , ihre Constitution wahrscheinlich  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH / \begin{matrix} | \\ NH - CO \end{matrix}$ , die Substanz wäre demnach als Styrylmetapyrazolon zu bezeichnen. Die Analysen ergeben folgende Zahlen:

Gefunden: C = 64.65, H = 5.37, N = 14.10 pCt.

C = 65.09, H = 5.22, N = 14.18 ,

N = 13.74 ,

N = 13.79 ,

Berechnet: C = 65.30, H = 4.95, N = 13.86 ,

Zur Darstellung der isomeren Verbindung erhitzt man das Metapyrazolon am besten mit Wasser, dem man wenige Tropfen Natronlauge hinzugefügt hat, etwa eine Minute lang zum Kochen und fällt nach dem Erkalten mit Essigsäure. Die neue Verbindung scheidet sich hierbei analysenrein in flachen Nadeln aus, die schwerer in Alkohol als die vorhergehende Verbindung sich lösen, gegen 190° etwas erweichen und bei 198° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist ebenfalls  $C_{11}H_{10}N_2O_2$ .

Gefunden: C = 65.11, H = 5.30, N = 13.95 pCt.

Berechnet: C = 65.30, H = 4.95, N = 13.86 ,

Etwas abweichende Eigenschaften besitzt die durch Schmelzen des Pyrazolons entstehende Verbindung. Zu ihrer Darstellung erhitzt man das Pyrazolon auf 172—173°, bis es vollständig erstarrt ist und krystallisiert die gepulverte Masse aus kochendem Wasser um. Die Verbindung bildet dann kleine matte Nadeln, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 194—195° schmelzen, schwerer in heissem Wasser löslich zu sein scheinen, als die durch Alkalien entstandene Substanz, mit der sie aber gleiche Zusammensetzung besitzt, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und ist durch Säuren daraus wieder fällbar.

Gefunden: C = 64.72, H = 5.36, N = 14.01 pCt.

Berechnet: C = 65.30, H = 4.95, N = 13.86 ,

Ob diese bei 194—195° schmelzende Verbindung identisch oder nur isomer ist mit der bei 198° schmelzenden, müssen spätere Versuche entscheiden. Der Theorie nach können sehr wohl zwei Isomere des Pyrazolons sich bilden, indem sowohl die eine Gruppe —CO—NH—, als auch beide in —C(OH)=N— übergehen können.

Eine Nitrosoverbindung des Metapyrazolons darzustellen, ist nicht gelungen. Fügt man zu einer mit Salzsäure oder Essigsäure versetzten Lösung des Pyrazolons Natriumnitrit, so entweicht lediglich salpetrige Säure, dagegen gibt eine wässerige Lösung des Pyrazolons mit Natriumnitrit wegen der alkalischen Reaction des Letzteren auf Zusatz von Essigsäure die bei 198° schmelzende Substanz. Durch Amylnitrit wird das Pyrazolon verharzt.

#### Benzaldehyd cyanhydrin und Harnstoff.

Gleiche Moleküle beider Stoffe werden im Schwefelsäurebade auf 100° erwärmt, bis die Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt ist. Dann wird die erkalte Masse mit Aether angerührt und mit demselben noch mehrmals ausgeschüttelt, um harzige Stoffe zu entfernen.

Das ungelöst bleibende Pulver wird aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet lange, zu grossen Warzen vereinigte Prismen, welche leicht löslich sind in Alkohol, ziemlich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, bei 170° weich und braun werden und bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Von Wasser wird es erst nach längerem Kochen zersetzt. Alkalien und Säuren gegenüber verhält es sich wie der Phenylcrotonnitrilharnstoff. Die Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung  $C_9H_9N_3O$  oder  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} CN \\ < \end{matrix} NH \cdot CO \cdot NH_2$  dieses als Phenylacetonitrilharnstoff zu bezeichnenden Körpers.

Gefunden: C = 60.55, H = 5.51, N = 24.72 pCt.

C = 61.57, H = 5.58, N = 24.06 ,

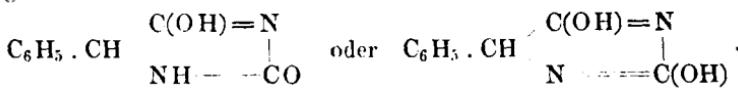
Berechnet: C = 61.71, H = 5.14, N = 24.00 ,

Kocht man das Nitril einige Zeit mit der 10—15fachen Menge verdünnter Salzsäure und filtrirt die heisse Lösung, so scheiden sich beim Erkalten farblose, anscheinend quadratische Blätter aus von der Zusammensetzung  $C_9H_8N_2O_2$ , welche leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser sind, bei 181—182° schmelzen, in Alkalien sich leicht lösen und durch Säuren daraus unverändert abgeschieden werden:

Gefunden: C = 60.68, H = 5.01, N = 15.92 pCt.

Berechnet: C = 61.36, H = 4.53, N = 15.91 ,

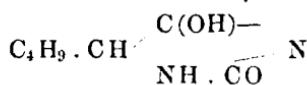
Diese Substanz unterscheidet sich insofern von dem in genau gleicher Reaction aus dem Zimmtaldehydecyanhydrin gewonnenen Styrylmetapyrazolon, als sie weder durch Alkalien, noch durch längeres Schmelzen in eine Isomere überzuführen ist. Wahrscheinlich findet hier die Umlagerung der CO . NH - Gruppen in C(OH) : N - Gruppen schon in saurer Lösung statt, so dass die Constitution der Verbindung, welche alsdann als Phenylmetapyrazol zu bezeichnen sein würde, folgende wäre:



Die weitere Untersuchung wird hoffentlich die Frage zur Entscheidung bringen.

#### Valeraldehydecyanhydrin und Harnstoff.

Erhitzt man gleiche Moleküle beider Substanzen auf 110—120°, so entwickelt sich fortdauernd Blausäure. Nach ca. 3—4 Stunden ist der Geruch nach Blausäure verschwunden, und nach dem Erkalten erhält man einen von vielem Oel durchtränkten Krystallbrei. Die Krystalle sind nichts anderes als Harnstoff, während in dem Oel die neue Harnstoffverbindung sich befindet. Durch Schütteln mit vielem Aether trennt man das im Aether lösliche Oel vom Harnstoff, verjagt aus der ätherischen Lösung den Aether und gewinnt so ein Oel, welches nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether sich löst und von einigen Beimengungen nicht befreit werden konnte. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure erstarrt das Oel theilweise, indem das Chlorhydrat eines in untergeordneter Menge entstehenden Nebenproducts sich bildet, von dessen Zusammensetzung unten die Rede sein wird. Es blieb deshalb nichts anderes übrig, als das rohe Oel mit verdünnter Salzsäure so lange zu kochen, bis klare Lösung eingetreten war (hierbei zersetzt sich das Nebenproduct), heiss zu filtriren und das jetzt entstandene Isobutylmetapyrazol



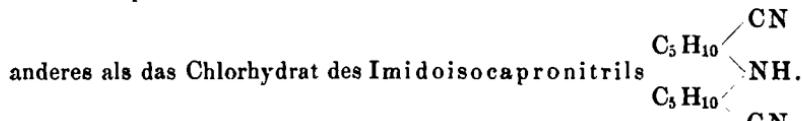
auskrystallisiren zu lassen.

Dasselbe ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln in kleinen weissen Nadeln, die bei 209—210° ohne Veränderung zu erleiden schmelzen, in Alkalien leicht löslich sind, daraus durch Säuren unverändert gefällt werden und durch die Analyse als  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  zusammengesetzt sich erwiesen:

Gefunden: C = 53.59, H = 7.98, N = 18.05 pCt.  
Berechnet: C = 53.89, H = 7.69, N = 17.95 »

Das oben erwähnte Nebenproduct ist in folgender Weise isolirt worden. 1 Theil des Oeles wurde mit etwa  $1\frac{1}{2}$  Theilen concentrirter Salzsäure übergossen und dann in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schieden sich langsam weisse seidenglänzende Nadeln aus. In der Mutterlauge blieb das durch die Reaction entstandene bei  $209^{\circ}$  schmelzende Metapyrazol. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt zeigte es folgendes Verhalten. In Alkohol leicht löslich, in Aether völlig unlöslich, wird es durch Zusatz von vielem Wasser zersetzt, indem sich wieder ein Oel (die freie Base) abscheidet. Es erweicht bei  $100^{\circ}$ , schmilzt bei  $158-159^{\circ}$ , zersetzt sich aber allmählich schon bei  $50-60^{\circ}$ , indem Salzsäure und andere Zersetzungspredkte weggehen.

Nach der Analyse enthielt die Substanz 58.2 pCt. Kohlenstoff, 9.3 pCt. Wasserstoff, 17.50 und 17.15 pCt. Stickstoff, 14.45 pCt. Chlor. Daraus lässt sich nur eine Formel  $C_{12}H_{21}N_3 \cdot HCl$  berechnen, welche 59.14 pCt. Kohlenstoff, 9.03 pCt. Wasserstoff, 17.25 pCt. Stickstoff und 14.58 pCt. Chlor enthält. Es ist demnach die Substanz nichts



Das Imidoisocapronitril ist ganz kurz von Erlenmeyer<sup>1)</sup> beschrieben worden, der aber das Chlorhydrat nicht dargestellt zu haben scheint. Dagegen hat Lipp<sup>2)</sup> das nächst niedere Homologe, das Imidoisovaleronitrilchlorhydrat beschrieben und die dort angeführten Eigenschaften des Salzes sind so ähnlich denen der hier erwähnten Verbindung, dass trotz der schlecht stimmenden Kohlenstoffzahl jeder Zweifel an der Natur der Substanz ausgeschlossen zu sein scheint. Die Verbindung verdankt ihre Entstehung jedenfalls einer geringen Zersetzung des Harnstoffs zu Ammoniak.

Endlich haben wir auch auf das Cyanhydrin des gewöhnlichen Aldehyds Harnstoff einwirken lassen, ohne bisher zu fassbaren Producten zu gelangen. Im offenen Gefäss beginnt erst bei ca.  $100^{\circ}$  der Harnstoff in dem Cyanhydrin sich zu lösen, gleichzeitig aber beginnt Blausäure so reichlich zu entweichen, dass der grösste Theil des Cyanhydrins zersetzt wird. Wir haben daher die beiden Stoffe in geschlossenem Rohr bei  $100^{\circ}$  auf einander reagiren lassen und ein Oel erhalten, welches leicht löslich in Wasser und in Alkohol, sehr wenig

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1868.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 907.

löslich in Aether ist, und mit Salzsäure gekocht neben Salmiak wiederum ein in Wasser leicht lösliches Oel lieferte. Die weitere Untersuchung der hierbei entstehenden Producte ist durch die Ferien unterbrochen worden. Wir hoffen, bald sowohl über andere Pyrazole, als auch über die Umsetzungsproducte des Phenylmetapyrazols, welches wir eingehend zu studiren gedenken, Bericht erstatten zu können.

#### 495. A. Pinner: Einwirkung von Harnstoff auf Phenylhydrazin.

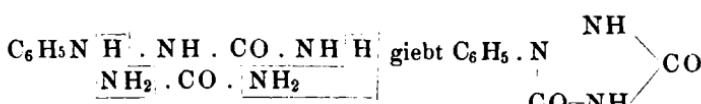
##### I. Mittheilung.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Juni.)

Auf Phenylhydrazin wirkt Harnstoff in eigenthümlicher Weise ein. Es ist hierbei gleichgültig, ob freies Phenylhydrazin oder dessen salzaures Salz genommen wird, dagegen erhält man verschiedene Producte je nach dem angewandten Mengenverhältniss der beiden auf einander wirkenden Stoffe. Bei Anwendung von 1 oder 2 Molekülen auf 1 Molekül Phenylhydrazin bildet sich unter Ammoniakabspaltung die erwartete Harnstoffverbindung  $C_6H_5N_2H_2 \cdot CO \cdot NH_2 = C_7H_9N_3O$ , welche bereits E. Fischer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Phenylhydrazin erhalten und unter dem Namen Phenylsemicarbazid beschrieben hat. Dagegen entsteht bei Anwendung von 3 oder besser 4 Molekülen Harnstoff auf 1 Molekül Phenylhydrazin oder dessen Chlorhydrat eine Verbindung  $C_8H_7N_3O_2$ . Dieselbe Verbindung entsteht aber auch unter Ammoniakentwickelung bei der Einwirkung von Harnstoff auf Phenylsemicarbazid:



Dem Phenylsemicarbazid gibt E. Fischer die Constitutionsformel  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , und liefert am angeführten Orte trifige Gründe für diese Auffassung. Die Anlagerung eines zweiten Harnstoffmoleküls unter Abspaltung zweier Ammoniakmoleküle kann demnach am einfachsten durch folgende Formel erklärt werden:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 113.