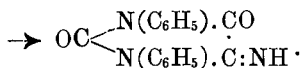
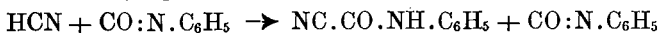


534. W. Dieckmann und Heinrich Kämmerer:
Über das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat.
(II. Mitteilung¹⁾.)

[Mitteilung a. d. chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

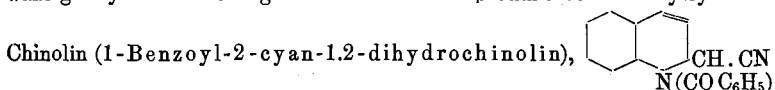
(Eingegangen am 5. August 1907.)

Blausäure und Phenylisocyanat vereinigen sich, wie vor einiger Zeit von uns gezeigt wurde¹⁾, in Gegenwart von Spuren alkalischer Kondensationsmittel²⁾ unter Bildung von Cyan-formanilid (CN.CO.NH.C₆H₅), das leicht mit einem zweiten Molekel Phenylisocyanat zum 1.3-Diphenyl-parabansäure-4-imid³⁾ zusammentritt:



¹⁾ Vergl. I. Mitteilung, diese Berichte **38**, 2977 [1905]. Bei der Niederschrift dieser Mitteilung wurde leider versäumt, darauf hinzuweisen, daß vor allem G. Bredig und Ernst Stern (Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 582 [1904] und Ztschr. f. physikal. Chem. **50**, 513 [1905]) am Beispiel der Benzoinbildung eine exakte und quantitative Bearbeitung der »Cyanionen-katalyse« gegeben haben.

²⁾ Den früheren Angaben ist noch nachzutragen, daß ebenso wie Pyridin auch Chinolin als Katalysator die Vereinigung von Blausäure und Phenylisocyanat zu Cyanformanilid zu vermitteln vermag. Bei dem Versuch, Chinolin auch bei der Darstellung von Benzoylcyanid aus Blausäure und Benzoylchlorid an Stelle des Pyridins (Claisen, diese Berichte **31**, 1024 [1898]) zu verwenden, entstand neben Benzoylcyanid in reichlicher Menge das von Reissert (diese Berichte **38**, 1610 [1905]) bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf wäßrige Cyankaliumlösung erhaltene Additionsprodukt von Benzoylcyanid an



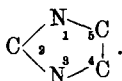
vom Schmp. 154—155°.

0.1566 g Sbst.: 0.4522 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1556 g Sbst.: 16.0 ccm N (16°, 720 mm).

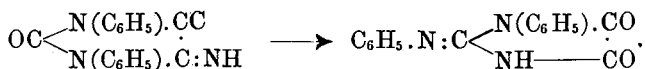
C₁₇H₂₃ON₂. Ber. C 78.41, H 4.65, N 10.79.

Gef. » 78.75, » 4.85, » 11.37.

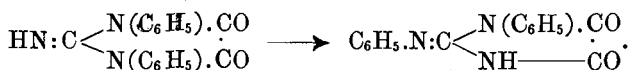
³⁾ In Anlehnung an die von E. Fischer (diese Berichte **30**, 577 [1897]; **32**, 448 [1899]) vorgeschlagene Nomenklatur der Purinderivate empfiehlt es sich, die Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Parabansäure mit den Zahlen 1—5 zu bezeichnen nach dem Schema:



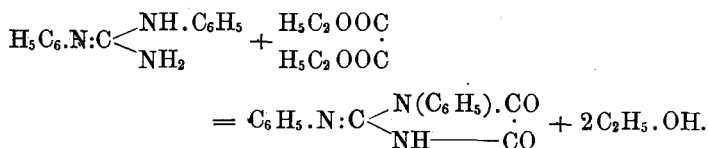
1.3-Diphenylparabansäure-4-imid¹⁾ wird, wie schon früher erwähnt, durch Einwirkung von Natriumäthylat unter Aufspaltung und Wiederschließung des Parabansäureringes in das isomere 1-Phenylparabansäure-2-phenylimid (asymmetrisches Oxalyl-diphenylguanidin) umgelagert:



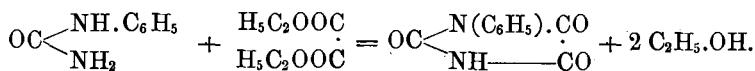
Eine analoge Isomerisierung haben wir auch beim *symm.* Oxalyl-diphenyl-guanidin (Melanoximid, 1.3-Diphenylparabansäure-2-imid) festgestellt, das unter der Einwirkung von Natriumalkoholat ebenfalls in asymmetrisches Oxalyl-diphenylguanidin (1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid) übergeht:



Daß dem Umlagerungsprodukt die Konstitution des 1-Phenylparabansäure-2-phenylimids zukommt, ergibt sich daraus, daß es stark saure Eigenschaften besitzt, durch Säuren in Phenylparabansäure und Anilin gespalten wird und identisch ist mit dem Kondensationsprodukt von Oxalester mit Diphenylguanidin:



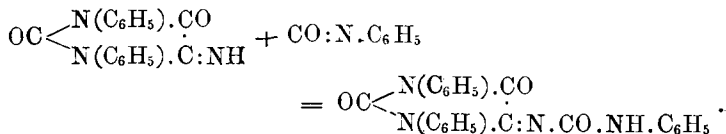
Analog dem Diphenylguanidin kondensiert sich auch Phenylharnstoff unter der Einwirkung von Natriumäthylat mit Oxalester unter glatter Bildung von Phenylparabansäure:



Das schon in unserer ersten Mitteilung erwähnte Einwirkungsprodukt von Phenylisocyanat auf Cyanformanilid resp. 1.3-Diphenylparabansäure-4-imid — das Endprodukt der Einwirkung von Phenyl-

¹⁾ Das Gesamtverhalten des aus HCN und 2 CO:N.C₆H₅ gebildeten Produkts wird nur durch die Formulierung als 1.3-Diphenylparabansäure-4-imid, nicht aber durch die früher von uns (diese Berichte **38**, 2980 [1905]) daneben diskutierte Formulierung als CN.CO.N(C₆H₅).CO.NH.C₆H₅ gedeutet (s. unten).

isocyanat auf Blausäure — hat sich als Carbanilid des 1.3-Diphenylparabansäure-4-imids erwiesen:



Gemäß dieser Konstitution wird es durch Einwirkung von Säuren in Diphenylparabansäure und Phenylharnstoff gespalten¹⁾. Beide Spaltungsprodukte konnten bei der schon in der Kälte erfolgenden Spaltung mit Salzsäure leicht nachgewiesen werden. Dagegen war bei der Spaltung mit Essigsäure, die erst nach längerem Kochen beendet ist, unter den Spaltungsprodukten Phenylharnstoff nicht nachweisbar²⁾. Besondere Versuche zeigten dann, daß Phenylharnstoff beim Kochen mit Essigsäure allmählich unter Bildung von Diphenylharnstoff, Ammoniak, Anilin resp. Acetanilid und Kohlensäure gespalten wird und einen analogen Zerfall schon beim Kochen mit Wasser erfährt.

Experimentelles.

Umlagerung des 1.3-Diphenyl-parabansäure-4-imids in 1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid.

Fein gepulvertes 1.3-Diphenylparabansäure-4-imid liefert beim Übergießen mit der molekularen Menge alkoholischer Natriumalkohollösung unter Wärmeentwicklung eine gelbgefärbte Lösung, die allmählich beim Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen einen hellgelben Niederschlag abscheidet. Essigsäure fällt aus der wäßrigen Lösung dieses Niederschlages asymmetrisches Oxalyldiphenylguanidin (1-Phenylparabansäure-2-phenylimid), das durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder besser verdünnter Essigsäure in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 225° erhalten wird.

0.1528 g Sbst.: 22.6 ccm N (21°, 726 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 15.85. Gef. N 16.06

Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und heißem Eisessig.

¹⁾ Aus der Bildung von Phenylharnstoff bei der Spaltung des Carbanilids folgt, daß dem Produkt aus $\text{HCN} + 2\text{CO}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ die früher neben der Formel des 1.3-Diphenylparabansäure-4-imids diskutierte Konstitution $\text{NC} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ nicht zukommt, da das aus diesem ableitbare Carbanilid $\text{NC} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei der Spaltung nicht Phenylharnstoff liefern kann.

²⁾ Vergl. Pinner, diese Berichte **23**, 2923 [1890] über die analoge Beobachtung bei der Spaltung von Dicarbaniliden der Amidine.

1-Phenylparabansäure-2-phenylimid zeigt stark saure Eigenschaften und wird im Gegensatz zum isomeren 1,3-Diphenylparabansäure-4-imid aus den Lösungen seiner Alkalisalze durch Kohlensäure nicht abgeschieden.

Beim Verreiben mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure geht es in Lösung. Aus dieser Lösung wird nach längerem Stehen in der Kälte oder kurzem Erwärmen durch Zusatz von Wasser Monophenylparabansäure in farblosen Krystallblättchen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder stark verdünntem Alkohol bei 209—210° schmelzen. Im Filtrat wurde Anilin nachgewiesen.

0.1522 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 725 mm).

$C_9H_6O_3N_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.82.

Die gleiche Spaltung kann durch kurzes Kochen des asymmetrischen Oxalyldiphenylguanidins mit alkoholischer Salzsäure erzielt werden.

Umlagerung von Melanoximid¹⁾ (symmetrisches Oxalyldiphenyl-guanidin, 1,3-Diphenyl-parabansäure-2-imid) in asymmetrisches Oxalyldiphenyl-guanidin (1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid).

Diese Umlagerung vollzieht sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat unter ganz gleichen Bedingungen und Erscheinungen wie

¹⁾ Bei der Darstellung des Melanoximids aus Diphenylguanidincyanid wurden einige Beobachtungen gemacht, die zur Ergänzung der Angaben A. W. Hofmanns angeführt seien. Das nach der Vorschrift A. W. Hofmanns (Ann. d. Chem. **67**, 159; **74**, 1) aus Diphenylguanidin und Cyangas gewonnene Diphenyl-guanidincyanid (1,3-Diphenyl-parabansäure-2,4,5-triimid) wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 174° erhalten, während Hofmann (diese Berichte **2**, 688 [1869]) den Schmp. 154° angibt.

0.1845 g Sbst.: 0.4636 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.2178 g Sbst.: 56.2 ccm N (24°, 701 mm).

$C_{15}H_{13}N_5$. Ber. C 68.44, H 4.94, N 26.62.

Gef. » 68.53, » 5.14, » 26.62.

Die Überführung des Diphenylguanidincyanids in Melanoximid gelingt glatt durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure. Aus der resultierenden, intensiv gelb gefärbten Lösung scheidet sich das Melanoximid in mikroskopisch kleinen, gelben Krystallnadeln aus, die, wie bisher nicht angegeben, unscharf bei 225° schmelzen.

0.1265 g Sbst.: 0.3138 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 15.9 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 67.92, H 4.15, N 15.85.

Gef. » 67.65, » 4.39, » 15.90.

die vorbeschriebene. Das Umlagerungsprodukt erweist sich durch Verhalten, Mischprobe und Spaltbarkeit (in Anilin und Phenylparabansäure) als asymmetrisches Oxalyldiphenylguanidin.

Kondensation von Diphenyl-guanidin mit Oxalester zu 1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid.

Molekulare Mengen Diphenylguanidin und Oxalester wurden mit alkoholischem Natriumalkoholat (ca. $1\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt und die resultierende Lösung nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder kurzem Erwärmen mit verdünnter Essigsäure gefällt. Das aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure in farblosen Krystallen vom Schmp. 225° erhaltene Kondensationsprodukt erwies sich als 1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid.

0.1537 g Sbst.: 22.6 ccm N (18° , 716 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.98.

Bei der Titration mit Phenolphthalein als Indicator brauchten 0.2232 g zur Neutralisation 8.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (ber. f. $C_{15}H_{11}O_2N_3$ 8.43 ccm).

Kondensation von Phenyl-harnstoff mit Oxalester zu Phenyl-parabansäure.

Ein Gemisch molekularer Mengen Phenylharnstoff und Oxalester liefert beim Übergießen mit einer gesättigten Lösung von Natriumalkoholat (ca. 1 Mol.) in Alkohol eine zunächst klare Lösung, die nach kurzer Zeit zu einem Brei farbloser Krystalle von phenylparabansaurem Natrium erstarrt. Die durch Zerlegung des Natriumsalzes durch verdünnte Salzsäure erhaltene Phenylparabansäure krystallisiert aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. $209-210^{\circ}$.

0.1154 g Sbst.: 16.0 ccm N (20° , 714 mm).

$C_9H_6O_3N_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.88.

Titration: 0.1376 g Sbst. brauchen zur Neutralisation (Indicator Phenolphthalein) 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (ber. 7.25 ccm).

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Cyan-formanilid resp. 1.3-Diphenyl-parabansäure-4-imid: Carbanilid des 1.3-Diphenyl-parabansäure-1-imids.

Wird 1.3-Diphenylparabansäure-4-imid mit Phenylisocyanat (1 Mol.) auf etwa 120° erhitzt, so erstarrt die zunächst entstehende klare Lösung nach kurzer Zeit zu einer festen, farblosen Masse. Das durch Umkrystallisieren aus Aceton-Alkohol-Gemisch in farblosen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 233° erhaltene Reaktionsprodukt ist nach Analyse und Verhalten als Carbanilid der 4-Imino-1.3-diphenylparabansäure anzusprechen.

0.1551 g Sbst.: 0.3905 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1552 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 16.6 ccm N (13°, 723 mm).

C₂₂H₁₆O₃N₄. Ber. C 68.75, H 4.17, N 14.58.

Gef. » 68.71, 68.48, » 4.30, 4.40, » 15.06.

Das gleiche Produkt entsteht auch beim Erhitzen von Cyanformanilid mit Phenylisocyanat (2 Mol.). Das Carbanilid löst sich ziemlich leicht in Aceton, während es in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich ist. Von Eisessig wird es in der Siedehitze ziemlich reichlich aufgenommen und krystallisiert nach kurzem Erhitzen aus der Lösung fast unverändert wieder aus, wird aber bei längerem Erhitzen mit Eisessig unter Bildung von Diphenylparabansäure völlig gespalten. Aus der längere Zeit (etwa 1 Stunde) zum Sieden erhitzten Eisessiglösung, aus der sich beim Erkalten kein unverändertes Carbanilid abscheidet, wird durch Zusatz von Wasser ein reichlicher Niederschlag gefällt, aus dem durch Umkrystallisieren aus Alkohol Diphenyl-parabansäure (identifiziert durch Schmp. 204° und Mischprobe) erhalten wurde. Die verdünnt essigsäure Lauge, in der Anilin und Ammoniak nachweisbar ist, hinterläßt beim Eindampfen eine geringe Menge Acetanilid (Schmp. 112°), aber keine nachweisbaren Mengen Phenylharnstoff.

Konzentrierte wäßrige Salzsäure greift das unlösliche Carbanilid nicht an. Eisessig-Salzsäure dagegen löst es leicht auf, und die entstehende Lösung scheidet nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Wasser Diphenylparabansäure in fast berechneter Menge aus, während die Lauge beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen Rückstand hinterläßt, aus dem durch Umkrystallisieren aus Wasser reiner Phenylharnstoff (Schmp. 146° und Mischprobe) gewonnen wird.

Versuche über die Spaltung des Phenylharnstoffs beim Kochen mit Säuren und Wasser.

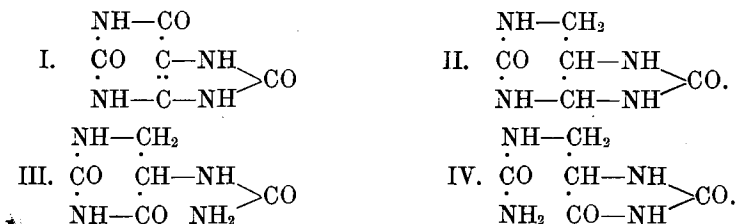
Phenylharnstoff wird beim Eindampfen seiner Lösungen in Essigsäure oder Salzsäure auf dem Wasserbad größtenteils unverändert wiedergewonnen und erleidet eine nur geringfügige Spaltung unter Bildung von Anilin. Bei längerem Kochen solcher Lösungen tritt völliger Zerfall des Phenylharnstoffs ein:

1 g Phenylharnstoff wurde mit 10 ccm 50-prozentiger Essigsäure am Rückflußkühler gekocht, wobei die sogleich beginnende Kohlensäureentwicklung erst nach etwa 15 Stunden beendet war. Es resultierten, neben wenig Anilin und Acetanilid, ca. 0.65 g Diphenylharnstoff (etwa 83 % der theoretisch möglichen Menge). Kochen mit Eisessig bewirkt den gleichen Zerfall in kürzerer Zeit.

Zerfall des Phenylharnstoffs unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Diphenylharnstoff tritt schon beim Kochen mit Wasser ein: Beim Kochen von 1 g Phenylharnstoff mit 10 ccm Wasser am Rückflußkühler schien die Kohlensäureabspaltung nach ca. 15 Stunden beendet zu sein. Es waren ca. 0.3 g Diphenylharnstoff (ca. 40 % der theoretisch möglichen Menge) gebildet, während aus der freien Anilin- und Ammoniak enthaltenden Lauge beim Eindampfen etwa 0.4 g Phenylharnstoff unverändert zurückgewonnen wurden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 12. August 1907.)

Für das Puron darf nach seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten bei der Barytspaltung die Formel II als sichergestellt gelten, und auch für die Tetrahydroharnsäure²⁾ lassen die bisherigen Versuchsergebnisse nur die Wahl zwischen den Formeln III und IV. Dagegen ist das Wesen der eigentümlichen Isomerie zwischen Puron und Isopuron noch unaufgeklärt.



¹⁾ Diese Berichte **34**, 258 [1901]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 1181 [1901].