

Berechn. f. $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$		Gefunden	
C	68.29	68.04	68.62 pCt.
H	7.31	7.32	7.39 »

Die Verbindung schmilzt bei 82° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ziemlich leicht in Wasser und Aether, und ist in Ligroin unlöslich. Aus Benzol und Ligroin krystallisirt sie in weissen Nadeln, die sich am Licht und an der Luft bräunlich färben. Aus Chloroform wurden glänzende, rundum ausgebildete Krystalle erhalten. Mit Mineralsäuren bildet sie leicht lösliche, krystallisirende Salze, mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein ziemlich leicht lösliches Doppelsalz. Sie besitzt einen schwachen, anilinähnlichen Geruch und ist mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig.

#### 425. J. Traube: Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf Amidosäuren.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Einwirkung des Chlorcyans auf Ammoniak und substituirte Ammoniakbasen ist zuerst von Liebig<sup>1)</sup> und A. W. Hofmann<sup>2)</sup> untersucht worden. Das weitere Studium derselben durch Cloëz und Cannizzaro<sup>3)</sup>, Cahours<sup>4)</sup>, Strakosch<sup>5)</sup>, Weith und Schröder<sup>6)</sup>, hat zu der Kenntniss von zahlreichen substituirten Cyanamiden und Guanidinen geführt.

Ueber das Verhalten von Chlorcyan gegen Amidosäuren liegen keine Angaben in der Literatur vor. Nur E. Mulder<sup>7)</sup> führt an, dass durch Einwirkung von Bromcyan auf Amidosäuren keine Cyanamidosäuren entstehen.

Die im Nachstehenden zu beschreibenden Versuche wurden unternommen zunächst in der Erwartung, auf diesem Wege zu den Cyanamidosäuren zu gelangen. Diese sind bisher im freien Zustand noch nicht dargestellt worden, und es sind bisher nur einige Verbindungen

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 34, 609.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 67, 129.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 32, p. 62.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 90, 91.

<sup>5)</sup> Diese Berichte V, 694.

<sup>6)</sup> Diese Berichte VII, 343.

<sup>7)</sup> Diese Berichte VII, 1634.

der Cyanamido-Kohlensäure bekannt, welche von P. Bässler<sup>1)</sup> und G. Meyer<sup>2)</sup> dargestellt wurden.

Einwirkung des Chlorcyans auf eine wässrige Lösung von Alanin und auf geschmolzenes Sarkosin.

Bei der Einwirkung des Chlorcyans auf eine wässrige Lösung von Alanin verschwindet das Chlorcyan nur sehr allmählich aus der Lösung. Eine Cyanamidosäure wird nicht nachweisbar gebildet. Die Hauptmenge des bei der Reaktion verwandten Alanins wurde unverändert zurückerhalten. Nur kleine Mengen einer Säure hatten sich gebildet, die beim Erhitzen mit Barytwasser auf 120° in Alanin, Kohlensäure und Ammoniak zerfiel. Durch diese Zersetzung, wie ferner durch die Löslichkeitsverhältnisse wurde die Säure als Lacturaminsäure erkannt.

Um die Einwirkung des Chlorcyans auf Amidosäuren bei höherer Temperatur untersuchen zu können, wurden Versuche mit dem Sarkosin angestellt, weil dieses sich über seinen Schmelzpunkt hinaus unzersetzt erhitzen lässt.

Wenn man Chlorcyan durch geschmolzenes Sarkosin leitet, findet eine reiche Entwicklung von Wasser statt. Das feste Reaktionsprodukt enthält ein salzsaures Salz. Nach Entfernung der Salzsäure wird ein Gemisch von leicht löslichen Verbindungen erhalten, die durch Krystallisation aus Wasser zu trennen sind. Dabei krystallisirt zuerst ein in wasserhellen Rhomboëdern krystallisirender neutraler Körper, der sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Analyse als identisch mit dem Methylhydantoin erwies.

Analyse:

	Gefunden	Die Formel C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> verlangt
C	42.45	42.11 pCt.
H	5.84	5.26 »
N	24.30	24.56 »
O	—	28.07 »
		100.00 pCt.

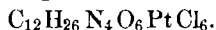
Auch die in Wasser schwer lösliche, in Blättchen krystallisirende Silberverbindung stimmte in ihrem Verhalten völlig überein mit dem Methylhydantoin Silber. Eine Silberbestimmung ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Die Formel C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ag verlangt
Ag	49.02	48.65 pCt.

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert., Jena 1877.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. [2] 18, 418.

Die vom Methylhydantoin getrennten Mutterlaugen lieferten beim weiteren Verdunsten Krystalle einer in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Substanz. Die vollständige Trennung derselben vom beigemengten Methylhydantoin gelingt durch die Ueberführung in ein Platindoppelsalz, welches aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Platinchlorid und Aether in grossen, rothgelben Krystallen erhalten wurde. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung:



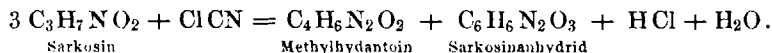
	Gefunden	Die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{PtCl}_6$ verlangt
C	20.03	19.66 pCt.
H	3.84	3.55 »
N	7.71	7.64 »
O	—	13.11 »
Pt	26.85	26.95 »
Cl	29.00	29.08 »
		100.00 pCt.

Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung der freien Base zu  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ ; und diese ist nichts anderes als ein Anhydrid des Sarkosins, denn beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht sie glatt in Sarkosin über.

Dies Anhydrid krystallisirt in sechsseitigen, farblosen Tafeln. Es ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in gewöhnlichem Aether. Es schmilzt zwischen  $143-146^{\circ}$ . Sein Geschmack ist bitter. Mit Zinkchlorid giebt es keine krystallisirende Verbindung wie das Sarkosin; dagegen liefert es mit Platinchlorid das erwähnte Doppelsalz von der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_6$ . Diese Verbindung enthält kein Krystallwasser, wie das entsprechende Doppelsalz des Sarkosins; sie krystallisirt theils in grossen, rothgelben, sechseitigen Tafeln, theils in den verschiedensten Combinationen des regulären Systems. Die Krystalle sind in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Die bisher bekannten Anhydride der Amidosäuren wie das Lactimid, Leucinamid, entstehen stets durch die Abspaltung von einem Molekül Wasser aus einem Molekül der Amidosäure. Ein analoges Anhydrid des Sarkosins konnte unter den Reaktionsprodukten nicht ermittelt werden.

Methylhydantoin und das oben beschriebene Anhydrid sind die einzigen Produkte, welche bei der Einwirkung von Chlorcyan auf geschmolzenes Sarkosin gebildet werden. Die Reaktion verläuft daher nach der Gleichung:



Wahrscheinlich findet bei der Reaktion zunächst aus dem Sarkosin eine Abspaltung von Wasser statt, welches sich mit dem im Chlorcyan enthaltenen Cyan unter Abscheidung von Salzsäure vereinigt. Durch Zusammentreten der so gebildeten Cyansäure mit Sarkosin wird dann wieder unter Abspaltung von Wasser das Methylhydantoin gebildet.

#### Ueber *m*-Cyanamidobenzoësäure.

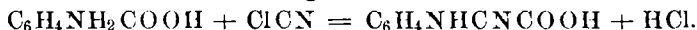
Bei der Einwirkung des Chlorcyans auf eine alkoholische Lösung von *m*-Amidobenzoësäure findet bereits in der Kälte eine augenblickliche Reaktion statt.

Schon einige Sekunden nach Ausführung des Versuchs erhält man beim Eingiessen der Flüssigkeit in eine grosse Menge Wassers eine sehr voluminöse Fällung einer röthlich weissen Substanz, die frei von Amidobenzoësäure ist. Der Zusatz von Wasser muss sehr bald geschehen, da sonst eine sekundäre Reaktion — schon nach 24 Stunden — eine völlige Umwandlung jener ersten Substanz bewirken kann. Ausser grösseren Mengen gleichzeitig gebildeter Salzsäure ist jener Körper das einzige Produkt der Reaktion. Dieselbe verläuft quantitativ.

Jenes feste Produkt wurde durch die Analyse als *m*-Cyanamido-*benzoësäure*  $C_6H_4NHCNCOOH$  erkannt. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthält die Substanz  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser, welches bei  $95-115^\circ$  entweicht. Die Verbrennung wurde ausgeführt mit der krystallwasserfreien Substanz.

	Gefunden	Die Formel $C_8H_6N_2O_2$ verlangt	
C	59.23	59.26	pCt.
H	4.03	3.71	»
N	17.31	17.28	»
O	—	19.75	»
		100.00	pCt.
	Gefunden		Berechnet
$\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser	5.09 5.44		5.26 pCt.

Demnach erfolgt die Einwirkung des Chlorcyans auf *m*-Amidobenzoësäure nach der Gleichung:



Die Cyanamidobenzoësäure ist die erste in freiem Zustande dargestellte Cyanamidosäure. Von den bekannten Aethern und Salzen der Cyanamidokohlensäure ist sie durch ihre für ein Cyanamid auffallende Beständigkeit sowohl in den meisten ihrer Verbindungen, als auch im freien Zustande unterschieden. Hierfür spricht schon die That-  
sache, dass sie Krystallwasser enthält, eine Eigenschaft, die den bisher bekannten Cyanamiden nicht zukommt. Nur das Phenylcyanamid ent-

hält nach Rathke's<sup>1)</sup> und Feuerlein's<sup>2)</sup> Beobachtungen Krystallwasser (nach Feuerlein  $1\frac{1}{2}$  Moleküle); dasselbe entweicht jedoch schon beim Trocknen über Schwefelsäure, während die Cyanamidobenzoëssäure ihr Krystallwasser erst beim Trocknen über  $100^{\circ}$  verliert.

Die *m*-Cyanamidobenzoëssäure krystallisirt in weissen, flachen, gerundeten Nadeln von starkem Perlmutterglanze. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sie sich ziemlich leicht in kochendem. Heisser Alkohol löst grosse Mengen der Säure; aus der concentrirten Lösung wird sie durch Wasser gefällt. Aether löst die Säure ziemlich leicht, ebenso heisses Chloroform, während Benzol nur Spuren derselben löst. Alkalien und alkalische Erden verbinden sich mit der Säure zu leicht löslichen Salzen, aus deren Lösungen die Säure durch stärkere Mineralsäuren als weisser Niederschlag wieder ausgefällt wird. Salzsäure, selbst in verdünntem Zustande, wirkt in der Hitze leicht lösend auf die Säure ein, indem sie die Cyanamidobenzoëssäure in eine neue Säure umwandelt.

Die Cyanamidobenzoëssäure zersetzt sich beim Erhitzen über  $140^{\circ}$ ; sie schmilzt aber erst über  $200^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Ihr Geschmack ist deutlich sauer. Mit Barytwasser auf  $140^{\circ}$  erwärmt, zerfällt die Säure in Amidobenzoëssäure, Kohlensäure und Ammoniak. Durch Wasser wird sie auch nach mehrstündigem Kochen nicht verändert, — eine Beständigkeit, welche der Cyanamidokohlensäureäther nicht zeigt, indem dieser beim Kochen mit Wasser leicht in Cyanamid, Kohlensäure und Alkohol zerfällt<sup>3)</sup>. Selbst wenn man mit starker Natronlauge erhitzt, ist ein viele Stunden langes Kochen nöthig, um eine völlige Zersetzung herbeizuführen, während Säuren weit schneller zersetzend einwirken.

Ausser mit Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Cyanamidobenzoëssäure auch mit Zink, Quecksilber, Nickel und Kobalt zu leicht löslichen Salzen. Durch Bleiacetat wird in der Lösung des Natriumsalzes ein weisser, flockiger Niederschlag erzeugt, der im Ueberschusse des Bleiacetats als auch in siedendem Wasser löslich ist. Eisenchlorid bewirkt eine schwefelgelbe, amorphe Fällung, während durch Silbernitrat ein weisser, gelatinöser Niederschlag hervorgebracht wird. Das Silbersalz ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Verdünnte Salpetersäure bewirkt eine augenblickliche Lösung, aus der sich jedoch sogleich ein krystallinisches Salz wieder abscheidet. Diese Kryställchen sind unlöslich in Salpetersäure.

1) Diese Berichte XII, 773.

2) Diese Berichte XII, 1602.

3) Bässler, Inaug.-Dissert. Jena 1877. S. 33.

Zu den folgenden Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellungen:

	Gefunden		Die Formel	Die Formel
	I.	II.	$C_8H_5N_2O_2Ag$ verlangt	$C_6H_4NAgCNCOOAg$ verlangt
Ag	44.96	42.69	40.15	57.44 pCt.

Die bei den Analysen gefundenen Silberwerthe sind für die Formel  $C_8H_5N_2O_2Ag$  zu hoch gefunden, woraus zu schliessen ist, dass auch geringe Mengen der Verbindung  $C_6H_4NAgCNCOOAg$  in dem analysirten Produkte enthalten waren. Aehnlich ungenaue Werthe sind indessen auch bei der Analyse der Silberverbindung vom einfachen Cyanamid erhalten worden<sup>1)</sup>.

Durch Kupfersulfat wird in der Lösung des cyanamidobenzoësauren Natriums ein brauner, flockiger Niederschlag hervorgebracht, ähnlich wie ihn unter gleichen Bedingungen das Cyanamid liefert.

Dieser Niederschlag nimmt — in concentrirter Lösung sehr bald, in verdünnter nach längerer Zeit — eine schwarze Färbung an. Die Umwandlung des braunen in das schwarze Kupfersalz scheint durch den Einfluss des Wassers vor sich zu gehen, da bei Gegenwart von Alkohol das braune Salz beständig ist.

Das braune Salz ist löslich im Ueberschusse von Kupfersulfat und in Ammoniak, unlöslich selbst in der Wärme in Wasser, Alkohol und Aether. Durch stärkere Mineralsäuren wird sogleich die Säure aus dem Salze abgeschieden. Das bei verschiedenen Darstellungen gewonnene braune Kupfersalz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden		Die Formel	Die Formel
	I.	II.	$(C_8H_5N_2O_2)_2Cu$ verlangt	$C_6H_4NCNCOO$ Cu verlangt
Cu	20.29	25.16	16.45	28.38 pCt.

Die Analyse zeigt, dass bei der Einwirkung von Kupfersulfat auf cyanamidobenzoësaures Natrium stets Gemenge zweier Kupferverbindungen in verschiedenen Verhältnissen erhalten werden.

Die Eigenschaft der Cyanamidobenzoëssäure, mit Kupfersalzen eine braune Fällung zu geben, kommt, wie es scheint, den Cyanamiden im Allgemeinen zu und ermöglicht eine leichte Unterscheidung der Cyanamidobenzoëssäure von allen bis jetzt bekannten Derivaten der *m*-Amidobenzoëssäuregruppe.

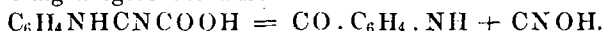
<sup>1)</sup> Geuther und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 108, 93.

Zersetzung der *m*-Cyanamidbenzoësäure beim Erhitzen  
und Einwirkung des Chlorcyans auf geschmolzene  
*m*-Amidbenzoësäure.

Die Cyanamidbenzoësäure erfährt bei 140<sup>0</sup> eine völlige Umwandlung, die bei dieser Temperatur aber nur allmählich verläuft und sich durch einen Gewichtsverlust von über 20 pCt. (incl. Krystallwasser) bemerkbar macht. In kürzerer Zeit verläuft die Reaktion beim Erhitzen der Cyanamidbenzoësäure auf 210—220<sup>0</sup>.

Bei dieser Temperatur findet unter Schmelzen der Substanz eine stürmische Entwicklung von Cyansäure statt, während ein festes, weisses, amorphes Produkt gebildet wird, welches in Wasser, Alkohol, Aether, wie auch in verdünnter und concentrirter Salzsäure selbst in der Siedehitze unlöslich ist. Kochende Alkalien lösen es zum Theil unter Zersetzung, während concentrirte Schwefelsäure eine leichte Lösung herbeiführt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt aus dieser Lösung ein weisser, flockiger, schwefelfreier Niederschlag.

Nach dem Verlaufe der Zersetzung war zu erwarten, dass jene amorphe Substanz durch Abspaltung von einem Moleküle Cyansäure aus der Cyanamidbenzoësäure gebildet werde, ein Vorgang, der durch die Gleichung ausgedrückt würde:

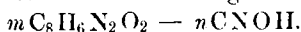


Dabei würde demnach ein Anhydrid der Amidbenzoësäure resp. ein weiteres Condensationsprodukt desselben gebildet.

Allein die Analysen unserer Substanz ergeben, dass die Zersetzung nicht in diesem einfachen Verhältnisse stattfindet, sondern dass aus mehreren Molekülen der Cyanamidbenzoësäure ein Molekül Cyansäure abgespalten wird, vielleicht unter gleichzeitig stattfindender Polymerisation. Die Analysen, zu deren jeder eine andere Darstellung diente, wurden mit der bei 110<sup>0</sup> getrockneten Substanz ausgeführt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	63.01	63.02	63.02	—	—	—	— pCt.
H	5.04	5.08	4.79	4.59	—	—	»
N	—	—	—	—	15.40	15.37	15.23 »
	Mittelwerthe der Analysen	Atomverhältniss der Mittelwerthe		2 Mol. Cyanamido- benzoësäure minus 1 Mol. Cyansäure $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ verl.		3 Mol. Cyanamido- benzoësäure minus 1 Mol. Cyansäure $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5$ verl.	
C	63.02	4.79		64.06		62.30 pCt.	
H	4.87	4.45		3.92		3.84 »	
N	15.33	1.00		14.94		15.80 »	
O	—	0.96		17.08		18.06 »	
				100.00		100.00 pCt.	

Demnach liegt in dem festen Reaktionsprodukte ein Gemenge verschiedener Substanzen vor von der allgemeinen Zusammensetzung:



Das Verhalten der Cyanamidbenzoësäure beim Erhitzen ist somit wahrscheinlich analog der von P. Bässler <sup>1)</sup> beobachteten Zersetzung des Cyanamidkohlen säureäthers, bei welcher die Abspaltung von Cyansäureäther erfolgt.

Ein Gemenge ganz derselben Produkte entsteht, wenn geschmolzene *m*-Amidobenzoësäure mit Chloreycan behandelt wird. Doch bilden sich bei dieser Reaktion auch noch andere Produkte, von denen namentlich die Harnstoffdibenzoësäure,  $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ , hervorzuheben ist.

Sowohl die Bildung dieses wie auch des ersteren Körpers setzt eine vorhergegangene Bildung von Cyanamidbenzoësäure unter Abspaltung von Salzsäure voraus. Die Cyanamidbenzoësäure erleidet jedoch schon im Momente ihres Entstehens die oben beschriebene Zersetzung. Die dabei gebildete Cyansäure verbindet sich mit einem anderen Theil der Amidobenzoësäure zu Uramidobenzoësäure, die sich sogleich wieder unter Abspaltung der Elemente des Harnstoffs in Harnstoffdibenzoësäure umsetzt <sup>2)</sup>.

Zersetzung der *m*-Cyanamidbenzoësäure durch Salzsäure.

P. Bässler <sup>3)</sup> hat festgestellt, dass die Cyanamidkohlen säureverbindungen beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure das Bestreben der übrigen Cyanamide theilen, bei dieser Behandlung in den entsprechenden substituirten Harnstoff überzugehen.

Ein gleiches Verhalten zeigt nun auch die Cyanamidbenzoësäure; denn schon bei einmaligem Eindampfen mit geringen Mengen verdünnter Salzsäure findet eine völlige Umwandlung in *m*-Uramidobenzoësäure statt. Auf diese Harnstoffbildung ist auch die oben erwähnte Umwandlung der erst gebildeten Cyanamidbenzoësäure bei der längeren Einwirkung von Chloreycan auf die alkoholische Lösung von *m*-Amidobenzoësäure zurückzuführen.

Die Analyse der durch Erhitzen mit Salzsäure aus der Cyanamidbenzoësäure dargestellten, bei 120° getrockneten Uramidobenzoësäure ergab:

	Gefunden	Die Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ verl.
C	53.66	53.33 pCt.
H	4.80	4.44 »
N	14.95	15.56 »
O	—	26.67 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält über Schwefelsäure getrocknet 1 Molekül Krystallwasser.

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Jena 1877. S. 14.

<sup>2)</sup> P. Griess, Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 389 u. 650.

<sup>3)</sup> Inaug.-Dissert. Jena 1877. S. 37.



Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefel-  
ammonium auf die *m*-Cyanamidbenzoësäure.

Schwefelwasserstoff addirt sich nur ausserordentlich langsam zur Cyanamidbenzoësäure.

Löst man dagegen die Cyanamidbenzoësäure in farblosem Schwefel-  
ammonium und lässt die Lösung 24 Stunden stehen, so findet eine  
fast quantitative Umwandlung in Thiouramidbenzoësäure,



statt.

Analyse:

	Gefunden	Die Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ verlangt
C	48.49	48.97 pCt.
H	4.31	4.08 »
N	14.29	14.29 »
O	—	16.33 »
S	16.04	16.33 »
		100.00 pCt.

Die auf diesem Wege dargestellte Säure ist unzweifelhaft identisch mit der von Arzruni<sup>1)</sup> beschriebenen Thiouramidbenzoësäure.

Sie krystallisirt in gerundeten, rosettenförmig gruppirten Nadeln und schmilzt bei 187°. Dabei findet eine Zersetzung statt, die nicht analog derjenigen der *m*-Uramidbenzoësäure ist. Es bildet sich keine Thioharnstoffdibenzoësäure. Es entweichen grosse Mengen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, während feste, in Alkohol leicht lösliche, in Wasser, Salzsäure und Alkalien unlösliche, schwefelfreie Produkte gebildet werden. Von ammoniakalischer Silberlösung wird die Thiouramidbenzoësäure beim Kochen leicht entschweifelt unter Bildung von Cyanamidbenzoësäure. Dagegen erfolgt nach meinen Beobachtungen keine Entschweifung durch reines Quecksilberoxyd oder Silberoxyd. Ausser dieser kleinen Abweichung von den Angaben Arzruni's ist noch zu erwähnen, dass die von mir erhaltene Säure mit Baryum und Calcium leicht lösliche Salze liefert.

Daher ist die Angabe Arzruni's, dass die heisse, wässrige Lösung der Säure durch Baryum- und Calciumchlorid gefällt werde, zu berichtigen; denn beim Erkalten einer solchen Lösung krystallisirt nur unveränderte Thiouramidbenzoësäure aus.

Zersetzung des Baryumsalzes der *m*-Cyanamidbenzoësäure.

Einzelne Salze der Cyanamidbenzoësäure werden beim Erhitzen mit Wasser allmählich zersetzt, allein die dabei gebildeten Produkte sind verschieden von denen, welche bei der Zersetzung der Säure

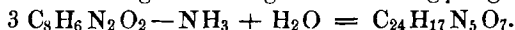
<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 406.

durch starke Alkalien erfolgt. Es bilden sich keine nachweisbaren Mengen von Amidobenzoësäure oder Uramidobenzoësäure. Diese Zersetzung wurde bei dem Baryumsalze genauer verfolgt.

Dieses Salz wird bei mehrtägiger Behandlung seiner concentrirten, wässrigen Lösung auf dem Wasserbade vollständig zersetzt. Hierbei werden reichliche Mengen von Ammoniak abgespalten und auf Zusatz von Salzsäure werden harzige Produkte gefällt, aus denen durch Behandlung mit Aether eine in Aether leicht lösliche, in Kugeln krystallisirende Säure abgeschieden wird, die nur schwer in reinem Zustande gewonnen werden kann. Die Analyse ergab Werthe, welche nahe mit der Formel  $C_{24}H_{17}N_5O_7$  übereinstimmen.

	Gefunden					Die Formel
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{24}H_{17}N_5O_7$ verl.
C	59.55	58.79	59.83	—	—	59.14 pCt.
H	4.50	4.63	—	—	—	3.49 »
N	—	—	—	14.29	13.61	14.37 »
O	—	—	—	—	—	23.00 »
						100.00 pCt.

Wahrscheinlich ist diese Säure aufzufassen als ein substituirtes Ammelin, dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Diese Säure ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Sie giebt mit Zink, Blei, Kupfer und Quecksilber unlösliche Verbindungen.

Ausser diesem Körper bilden sich noch andere in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure unlösliche, in Alkalien leicht lösliche, harzige Produkte, deren Bildung gleichfalls durch eine Polymerisation der Cyanamidobenzoësäure unter Abspaltung von Ammoniak zu erfolgen scheint.

Die sonst so beständige Cyanamidobenzoësäure theilt somit in ihren Salzen die Eigenschaft der Cyanamide, insbesondere auch der Phenylcyanamide, — wenn auch nicht ganz unverändert — in polymerisirte Verbindungen überzugehen.

#### Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf die *m*-Cyanamidobenzoësäure.

Das Ammoniak addirt sich zu der Cyanamidobenzoësäure unter keinen Umständen. Selbst im Momente ihres Entstehens verbindet sich die Cyanamidobenzoësäure nicht mit Ammoniak, denn bei der Entschweflung der Thiouramidobenzoësäure mit ammoniakalischer Silberlösung bildet sich Cyanamidobenzoësäure und kein Benz kreatin.

Dagegen addirt sich das Anilin bei längerem Erwärmen von äquivalenten Mengen zu der Cyanamidbenzoëssäure unter Bildung eines Guanidins, welches als Phenylbenzcreatin zu bezeichnen ist. Indessen erhält man nur sehr geringe Mengen dieses Additionsproductes, da es von anderen gleichzeitig gebildeten Produkten nur unvollständig getrennt werden kann. Hierauf dürfte die nicht völlige Uebereinstimmung der bei der Analyse verschiedener Darstellungen gefundenen Werthe zurückzuführen sein.

	Gefunden			Die Formel
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{13}N_3O_2$ verlangt
C	64.95	66.02	—	65.89 pCt.
H	5.44	—	—	5.09 »
N	—	—	16.14	16.47 »
O	—	—	—	12.55 »
				100.00 pCt.

Die Constitution dieses phenylirten Benzcreatins wird durch die Formel ausgedrückt:



Es krystallisirt in Warzen und ist in siedendem Alkohol und Aether fast völlig unlöslich, leicht löslich in siedendem Wasser. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $165^0$ . Es verbindet sich mit Säuren und Alkalien und liefert ein krystallisirendes, rothgelbes Platindoppelsalz. Beim Kochen mit Natronlauge wird es unter Abspaltung von Anilin zersetzt.

Ausser diesem Guanidin bilden sich bei der Einwirkung von Anilin auf Cyanamidbenzoëssäure noch harzige Polymerisationsprodukte, die in Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien so gut wie unlöslich sind.

Blausäure und Cyansäure addiren sich nicht zu der Cyanamidbenzoëssäure, dagegen findet bei der Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Cyanamidbenzoëssäure eine allmählich verlaufende Reaction statt, wobei mehrere zum Theil durch schön blaugrüne Fluorescenz ausgezeichnete Produkte gebildet werden. Von der näheren Untersuchung dieser Produkte musste abgesehen werden, da ihre Reinigung zu grossen Schwierigkeiten begehnet.

Beim längeren Erhitzen von Cyanamidbenzoëssäure in geschmolzenem Acetamid bildet sich ein weisser, amorpher Körper, der nur in rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure löslich ist, und keine analoge Zusammensetzung hat mit dem von Berger <sup>1)</sup> bei

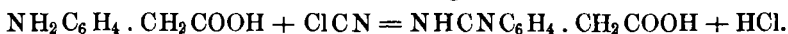
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1257.

der Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid erhaltenen Körper  $C_{18}H_{17}N_5$ . Eine mit dem von mir erhaltenen Produkte ausgeführte Analyse lieferte sehr genau der Formel  $C_{30}H_{29}N_5O_6$  entsprechende Werthe. Doch bedarf der Körper noch einer näheren Untersuchung, von welcher Abstand genommen wurde, da Berger sich das Arbeiten auf diesem Gebiete vorbehalten hat.

Ueber *p*-Cyanamidophenylelessigsäure und über *p*-Uramidophenylelessigsäure.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Schotten verdanke ich eine Quantität *p*-Amidophenylelessigsäure, welche zu den folgenden Versuchen diente.

Die Einwirkung des Chlorcyans auf eine alkoholische Lösung dieser Säure verläuft analog der Reaktion jenes Gases auf alkoholische *m*-Amidobenzoësäure nach der Gleichung:



Auch hier erfolgt die Reaktion augenblicklich. Die gebildete *p*-Cyanamidophenylelessigsäure wird aus der alkoholischen Lösung nicht durch Wasser abgeschieden, dagegen durch Aether aus der mit Wasser versetzten Lösung aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt sie in glänzenden Blättchen. Eine Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Die Formel
		$C_9H_8N_2O_2$ verlangt
N	16.22	15.91 pCt.

Die *p*-Cyanamidophenylelessigsäure krystallisirt in glänzenden, farblosen Tafeln und Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 134°. Sie ist eine starke Säure, deren Natriumsalz mit Kupfersulfat versetzt eine braune Kupferverbindung liefert, die ebenso wie das entsprechende Salz der *m*-Cyanamidobenzoësäure sehr bald eine schwarze Färbung annimmt. Das braune Kupfersalz ist unterschieden von der entsprechenden Verbindung der *m*-Cyanamidobenzoësäure durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol. Die *p*-Cyanamidophenylelessigsäure ist ausserordentlich unbeständig. Schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erleidet die Säure theils eine Polymerisation, theils eine Umwandlung in die Uramidosäure. Vollständig und schnell wird die Umwandlung in die Uramidosäure herbeigeführt durch einmaliges Eindampfen der Cyanamidosäure mit minimalen Mengen verdünnter Salzsäure.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt enthält über Schwefelsäure getrocknet  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, die bei 110° entweichen. Die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Gefunden	Die Formel C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> verlangt
C	56.16	55.67 pCt.
H	5.76	5.15 »
N	14.04	14.44 »
O	—	24.74 »
		100.00 pCt.
1 <sup>2</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	11.42 12.75	12.22 pCt.

Die *p*-Uramidophenyllessigsäure NH<sub>2</sub> · CO · NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CH<sub>2</sub>COOH bildet kleine, weisse Krystallwarzen, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 174<sup>o</sup>. Mit Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Säure zu leicht löslichen Salzen. Durch Kupfer-, Blei-, Zink- und Quecksilbersalze werden in der Lösung des Natriumsalzes weisse, amorphe Fällungen erzeugt, während Eisenchlorid einen charakteristisch schön rothgelb gefärbten Niederschlag hervorbringt.

Auf Tyrosin in einer Lösung von Salzsäure und Alkohol wirkt das Chlorocyan nicht ein.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Hippursäure mit Chloreyan unter Druck entsteht nur eine geringe Menge von Hippursäureäthyläther.

#### 426. J. Traube: Zur Kenntniss der *m*-Uramidobenzoësäure und der Harnstoffdibenzoësäure.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. August.)

Eingehende Untersuchungen über die *m*-Uramidobenzoësäure und ihre Zersetzung beim Erhitzen sind von P. Griess einerseits, von Menschutkin andererseits angestellt worden.

Zu der Gewinnung der Säure waren von den beiden genannten Autoren verschiedene Wege befolgt worden, und diesem Umstande dürfte es vielleicht zuzuschreiben sein, dass auch ihre Angaben über die Eigenschaften der Uramidobenzoësäure nicht in allen Punkten übereinstimmen.

Griess gewann die Uramidobenzoësäure durch Erhitzen von *m*-Amidobenzoësäure mit Harnstoff<sup>1)</sup>. Die Schmelze wurde in heissem Wasser gelöst und durch verdünnte Salzsäure die gebildete Uramidobenzoësäure aus dieser Lösung ausgeschieden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 47.