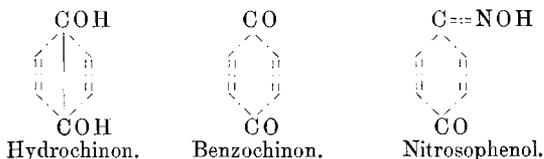


Zu der Reihe der methylyrten Derivate in dieser Tabelle scheint ferner das von Hantzsch <sup>1)</sup> dargestellte Methylpseudolutidostyryl zu gehören, das in seinem ganzen Verhalten diesen Körpern, namentlich dem methylyrten Oxypyridin von Lieben und Haitinger überaus nahe steht.

Bei dem so analogen Verhalten dieser Pyridinderivate drängt sich die Vermuthung auf, es möchten alle diese Körper gleich constituirt sein, also den Sauerstoff in der Parastellung zum Stickstoff enthalten. Dagegen haben v. Pechmann und Hantzsch die Ansicht ausgesprochen, dass in ihren Produkten der Sauerstoff die Orthostellung zum Stickstoff einnehme, eine Ansicht, die indess bis jetzt keineswegs experimentell bewiesen ist. Sollte das Experiment diese Auffassung bestätigen, so wäre es im höchsten Grade auffallend, dass  $\gamma$ -Oxychinaldin und Carbostyryl bei der Methylyrung ein so völlig verschiedenes Verhalten zeigen.

Zum Schlusse möchten wir noch auf eine gewisse Analogie des Chinoxyls und Pseudochinoxyls mit Hydrochinon und Chinon hinweisen. Auch bei diesen Körpern ist man gezwungen Umlagerungen anzunehmen, welche sich am besten aus der Lösung einer Bindung zwischen den in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatomen erklären lassen.



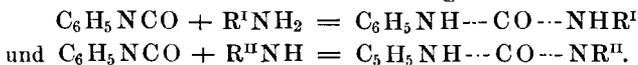
Diese Arbeit wird fortgesetzt.

### 618. B. Kühn: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Amidverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIII.]

(Eingegangen am 13. December.)

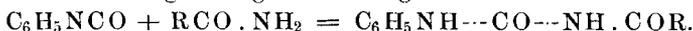
Bekanntlich reagirt Phenylisocyanat oder Carbanil mit primären und secundären Aminen in der Weise, dass Additionsprodukte entstehen, welche als substituirte Harnstoffe aufzufassen sind. Wenn  $R^I\text{NH}_2$  und  $R^{II}\text{NH}$  ein primäres und ein secundäres Amin vorstellen, so verläuft die Reaction nach der Gleichung:



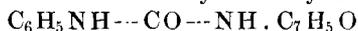
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1019.

W. Gebhard<sup>1)</sup> hat vor Kurzem diese Reactionen eingehender studirt. Es schien nun von Interesse, zu prüfen, wie sich Carbanil verhält zu solchen Amidoverbindungen, welche geringen oder gar keinen basischen Charakter haben, und zu solchen, bei denen mehr als eine Amido- resp. Imidgruppe im Molekül vorhanden ist. Hr. Prof. Hofmann, welcher mich zu diesen Versuchen anregte, stellte mir das dazu nöthige Carbanil gütigst zur Verfügung. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm für seine freundliche Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zuerst liess ich Amide einbasischer Säuren auf Phenylcyanat einwirken und erhielt durchweg Additionsprodukte, d. h. symmetrische Harnstoffe mit einer Phenylgruppe und einem Säurerest. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist also folgende:



#### Symmetrischer Phenylbenzoylharnstoff



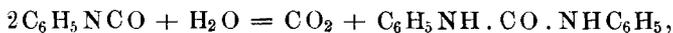
entsteht, wenn man trockenes Benzamid mit der entsprechenden Menge Phenylcyanat bei einer Temperatur von 150° so lange digerirt, bis der stechende Geruch nach Carbanil verschwunden ist. Das erstarrte Reaktionsprodukt wird in Alkohol aufgenommen. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt besagter Harnstoff in langen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche bei 199° constant schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	70	70.21	69.83 pCt.
H	5	5.18	5.23 »

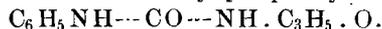
Der Körper ist in Alkohol leicht, in Aether wenig und in Wasser gar nicht löslich; er zerfällt beim Erhitzen in Phenylcyanat und Benzamid.

Ich will an dieser Stelle gleich erwähnen, dass bei allen Reactionen die Substanzen in absolut trockenem Zustande anzuwenden sind, da sich Phenylcyanat mit Wasser sehr leicht zu Diphenylharnstoff umsetzt:



welcher die Reingewinnung der Körper sehr erschwert.

#### Symmetrischer Phenylpropionylharnstoff



Man giebt zu trockenem Propionamid die aequivalente Menge Phenylcyanat, schmilzt das Gemisch im Kolben und erhitzt vorsichtig,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2088.

bis der Geruch des Phenylcyanats nicht mehr wahrnehmbar ist. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt der neu gebildete Körper in concentrisch angeordneten Prismen, welche bei 137° constant schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	62.5	62.8 pCt.
H	6.25	6.50 »

Der Körper ist wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und zersetzt sich beim Erhitzen, wie der Benzoylharnstoff, in seine beiden Componenten.

#### Phenylacetylharnstoff $C_6H_5NH---CO---NH.C_2H_3O$

entsteht auf analoge Weise; er schmilzt bei 183° und ist im übrigen identisch mit dem von Mac Creath<sup>1)</sup> bereits dargestellten, welcher ihn aus Diphenylguanidin oder Monophenylharnstoff und Essigsäureanhydrid erhielt.

Aehnliche Harnstoffe entstehen aus gemischten Säureamiden und Phenylcyanat; so gewann ich mit Acetanilid den

#### Diphenylacetylharnstoff $C_6H_5NH---CO---NC_6H_5.C_2H_3O$ ,

welcher sich identisch erwies mit dem von Mac Creath<sup>2)</sup> aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid gewonnenen.

Analoge Additionsprodukte bildet Phenylcyanat mit Formanilid, Benzanilid, Acetnaphtalid, Benznaphtalid; ich werde dieselben später genauer characterisiren.

Ebenso wie die Säureamide wirken auch aromatische Amidosäuren auf Phenylcyanat ein, mit dem Unterschiede, dass hier die Reaktion bedeutend träger verläuft. So erhielt ich die

#### Phenyluramidobenzoësäure $C_6H_5NH---CO---NHC_6H_4COOH$

zuerst durch Vermischen einer Lösung von *m*-Amidobenzoësäure in absolutem Aether mit der äquivalenten Menge Phenylcyanat; der neue Körper schied sich nach einigen Stunden in weissen Flocken aus. Da sich indess die *m*-Amidobenzoësäure in Aether nur sehr wenig löst, man also bei der Operation grosse Mengen von Aether anwenden muss, so machte ich den Versuch ohne Lösungsmittel und erzielte eine fast quantitative Ausbeute. Man verfährt am besten, wenn man entsprechende Mengen trockner *m*-Amidobenzoësäure mit Phenylcyanat im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden bei einer Temperatur von

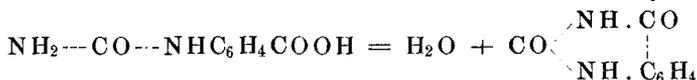
<sup>1)</sup> Mac Creath, diese Berichte VIII, 1181.

<sup>2)</sup> ibid.

100° digerirt. Das Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge ausgezogen, und aus dem Filtrat die neu gebildete Säure mit Chlorwasserstoffsäure gefällt; sie ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein, wie folgende Analysen der bei 100° getrockneten Substanz zeigten.

	Berechnet	Gefunden	
C	65.62	65.84	65.71 pCt.
H	4.68	5.16	4.95 »

Diese Phenyluramidobenzoësäure ist löslich in Alkalien und Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser; sie krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Prismen, welche bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Sie bleibt bei einer Temperatur bis nahe unter ihrem Schmelzpunkt beständig, ohne durch Wasserabspaltung eine Condensation zu erleiden, wie die entsprechende Uramidobenzoësäure; diese zerfällt bei 200° in Wasser und ihr inneres Anhydrid:

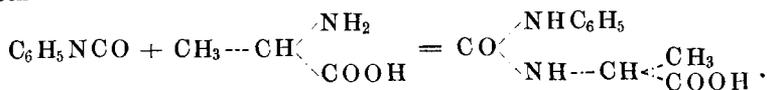


Die analoge Phenylsulfuramidobenzoësäure  $\text{NHC}_6\text{H}_5\text{---CS---NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , welche kürzlich von Ossian Aschan<sup>1)</sup> dargestellt ist, scheint ebenso wenig durch Wasserabspaltung eine Condensation zu erleiden; wenigstens hat der Verfasser in seiner Mittheilung davon nichts erwähnt. Durch den Eintritt der Phenylgruppe scheinen also diese Säuren beständiger zu werden.

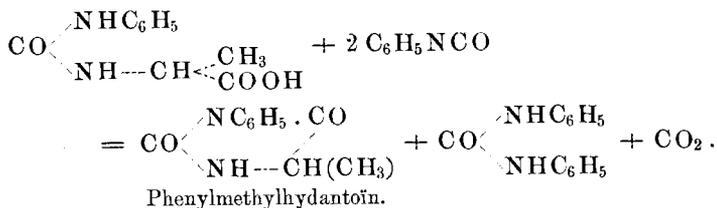
Etwas anders nun verläuft die Reaction bei Einwirkung von aliphatischen Amidosäuren auf Phenylcyanat.

So erhielt ich aus  $\alpha$ -Amidopropionsäure,  $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$  und Phenylcyanat ausschliesslich Diphenylharnstoff, welcher aus Alkohol krystallisirte.

In der Mutterlauge fand sich zwar noch ein Körper, welcher indess nicht zur Krystallisation zu bringen war. Das Auftreten des Diphenylharnstoffs lässt sich durch die Annahme erklären, dass ein Theil des Phenylcyanats mit dem Alanin das Additionsprodukt gebildet, ein anderer Theil dem neu entstandenen Additionsprodukt Wasser entzogen habe, und mit diesem zu Diphenylharnstoff zusammengesetreten sei. Dies wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



<sup>1)</sup> Ossian Aschan, diese Berichte XVII, 420.



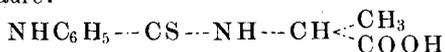
Phenylmethylhydantoin konnte ich, wie gesagt, nicht isoliren; ich führte es aber in die entsprechende Hydantoinensäure über, welche leichter rein zu gewinnen ist. Das bei Einwirkung von Phenylcyanat auf  $\alpha$ -Alanin entstandene Produkt wurde zu dem Ende in starker alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, zur Trockene verdampft, mit warmem Wasser extrahirt und aus dem Filtrat mit Salzsäure eine Säure gefällt, welche aus heissem Wasser in glänzenden Schuppen krystallisirte.

Ihre Analyse liess sie als die gesuchte Phenylmethylhydantoinensäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ , erkennen.

Sie gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	57.69	57.62 pCt.
H	5.76	5.89 »

Die Ausbeute wird besser bei Anwendung der doppelten Menge Phenylcyanat. Die Säure ist nicht in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkalien, Alkohol und Aether löslich; sie schmilzt bei  $170^\circ$  unter Zersetzung. — Obgleich der Verlauf der Reaction die Existenz ihres inneren Anhydrids, des Phenylmethylhydantoin's, wahrscheinlich macht, ist dasselbe aus der Säure durch blosses Erhitzen nicht zu erhalten; sie bleibt vielmehr selbst bei einer ihrem Schmelzpunkt naheliegenden Temperatur unverändert. Die ihr analoge Phenylmethylsulphydantoinensäure:



ist als solche gar nicht beständig<sup>1)</sup>; sie existirt nur in ihren Salzen und condensirt sich aus diesen durch Mineralsäuren abgeschieden, sofort unter Wasserabspaltung.

Was nun die Einwirkung von Phenylcyanat auf Körper mit Amid- und Imidgruppe betrifft, so gewann ich aus Phenylhydrazin das

Diphenylsemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Phenylcyanat und Phenylhydrazin zusammengeworfen, erstarren unter heftiger Wärmeentwicklung zu einem festen Körper, welcher aus

<sup>1)</sup> Ossian Aschan, diese Berichte XVII, 420.

verdünntem Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	68.72	68.82	68.59 pCt.
H	5.72	5.89	5.87 »

Dieses Diphenylsemicarbazid ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Es zerfällt beim Erhitzen in Phenylcyanat und Phenylhydrazin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170°.

Mit Naphthylhydrazinen entstehen ähnliche Verbindungen, welche ich später beschreiben werde.

Meine Absicht ist es ferner, die Einwirkung des Phenylcyanats auf die Amide mehrwerthiger Säuren wie Asparagin, Asparaginsäure, Oxamid, auf Diamine, Carbamid, Sulfo-carbamid, Thialdin, Isatin und Aldehydammoniak zu studiren.

Ueber die Resultate gedenke ich später Mittheilungen zu machen.

### 619. O. Lehmann: Erwiderung auf die Mittheilungen des Herrn G. Brügelmann.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 13. December.)

Herr G. Brügelmann hat ein »neues Fundamentalgesetz der gemischten Krystallisation« aufgestellt, welches er in folgender Weise begründet:

#### I. Aprioristischer Beweis.

Wenn zwei gemischte Schmelzflüsse »gleichzeitig« erstarren, so müssen sie »(chemisch) homogene Mischkrystalle« bilden, denn die Moleküle haben nicht Zeit ihren Ort zu wechseln.

#### II. Experimenteller Beweis.

Die Schmelzflüsse von KCl und PbCl<sub>2</sub> u. s. w. bilden »(chemisch) homogene Mischkrystalle«, denn:

I. das specifische Gewicht der erstarrten Mischung ist erniedrigt,

II. der Schmelzpunkt der erstarrten Mischung ist erniedrigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2359.