

Die Phenyllessigsäure besitzt gegenüber Benzoëssäure und ihren Substitutionsproducten eine äusserst grosse Esterificirungsgeschwindigkeit.

Was die letzteren drei Punkte anbelangt, so scheint es mir zur Zeit unmöglich, den Zusammenhang zwischen Constitution und Reactionsgeschwindigkeit in befriedigender Weise zu erklären, wie dies eben bei den meisten Problemen der chemischen Kinetik der Fall ist.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

**628. C. Paal und F. Ganser: Ueber die Einwirkung von Phenyl-*c*-cyanat auf organische Aminosäuren.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die freien Aminosäuren reagiren mit Phenylcyanat nur ausnahmsweise glatt unter Bildung der entsprechenden Ureidosäuren. Eine Erklärung findet dieses Verhalten in der Annahme, dass die meisten Aminosäuren innere Salze darstellen, in denen die Reaktionsfähigkeit des sauren und basischen Restes durch gegenseitige Bindung gehemmt ist. Diese innere Salzbildung der Aminosäuren wird aufgehoben sowohl durch Esterification, wie auch beim Uebergang in Metallsalze. Dem entsprechend vollzieht sich, wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat <sup>1)</sup>, die Reaction zwischen den Alkalisalzen einiger Aminosäuren und Phenylcyanat sehr leicht und glatt nach der Gleichung:



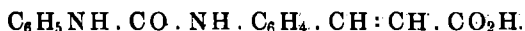
In der erwähnten Mittheilung des Einen von uns wurde das Verhalten des Phenylcyanats gegen primäre Aminosäuren und zwar gegen Glycocoll, Alanin und *o*- und *p*-Aminobenzoëssäure beschrieben. Um die Allgemeinheit der Reaction durch weiteres Versuchsmaterial mit Sicherheit festzustellen, haben wir die drei isomeren Aminoazimtsäuren, die Sulfanilsäure als Repräsentant der Aminosulfonsäuren und eine secundäre Aminosäure — das Sarcosin — in den Kreis

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 974. Bei Abfassung der Mittheilung hatte ich zu meinem Bedauern eine Abhandlung von W. Marckwald, diese Berichte 24, 3278, übersehen, welcher schon 2 Jahre früher gefunden, dass Senföle nur dann mit den aliphatischen Aminosäuren in Reaction treten, wenn diese in Form ihrer Alkalisalze in Anwendung kommen. Dieses negative Verhalten erklärte Marckwald durch Annahme einer in den freien Säuren vorhandenen inneren Salzbildung im Sinne der Formel:  $\text{R} \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$ .

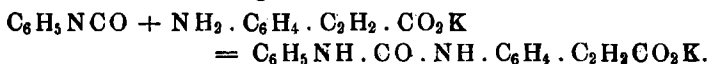
der Untersuchung gezogen. Ausnahmslos vollzog sich die Einwirkung des Phenylcyanats in der erwarteten Weise.

Phenylcyanat und *o*-Aminozimmtsäure.

*o*-Phenylureidozimmtsäure,



Die Einwirkung von Phenylcyanat auf *o*-aminozimmtsäures Kali verläuft nach der Gleichung:



Die freie Aminosäure wird in der berechneten Menge zehnpromen-tiger Kalilauge gelöst und hierauf Phenylcyanat (1 Mol.) hinzugegeben. Die in einem enghalsigen Kolben befindliche Mischung schüttelt man bis zum Verschwinden des Cyanatgeruchs, trennt von geringen Mengen Diphenylharnstoff, der fast immer als Nebenproduct auftritt, durch Filtration und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an.

Die Ureidosäure fällt als weisse, voluminöse Masse von gallert-artiger Beschaffenheit aus. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol erhielten wir sie in sehr kleinen, verfilzten, manchmal auch moos-artig verzweigten, bei 236° schmelzenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Essigäther, leichter in heissem absolutem und verdünntem Alkohol und Eisessig lösen.

1 g Säure löst sich in 230 g absolutem Alkohol bei Zimmer-temperatur. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 68.08, H 4.91, N 9.93.

Gef. » » 67.89, » 5.17, » 10.19.

Versuche, die Säure in ein Derivat des Carbostryrils umzuwandeln, schlugen fehl.

Die Ureidosäure löst sich in Ammoniak und verdünnten ätzen-den Alkalien. In concentrirten alkalischen Flüssigkeiten sind die betreffenden Salze sehr schwer löslich. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Einengen in Folge stattfindender Dissociation die freie Säure ab.

Das Silbersalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$ , fällt auf Zusatz von Silber-nitrat zur wässrigen Lösung des Natronsalzes als weisser, amorpher, etwas lichtempfindlicher Niederschlag aus, der in Wasser und organi-schen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente: Ag 27.76.

Gef. » » 27.69.

Aethylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Uebergiesst man die fein-gepulverte Ureidosäure mit der 10–15fachen Menge absolutem Alkohol

und leitet gasförmige Salzsäure ein, so entsteht nach einiger Zeit eine klare Lösung, welche nach dem Einengen bei niedriger Temperatur auf Zusatz von Wasser den Ester als rasch krystallinisch erstarrendes Oel fallen lässt. Zur Reinigung wurde die Substanz in Aether gelöst und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Aus der blauviolett fluorescirenden Lösung scheidet sich der Ester krystallinisch ab. Aus verdünntem Alkohol erhielten wir ihn in weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp.  $112^{\circ}$ , leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_2O_3$ .

Procente: C 69.68, H 5.81.

Gef. » » 69.52, » 5.95.

*o*-Phenylureïdodihydrozimmtsäure,



1 Theil Phenylureïdozimmtsäure wird in der 50fachen Menge Wasser suspendirt, durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und Natriumamalgam im Ueberschuss eingetragen. Die Reduction ist nach Verlauf einiger Stunden beendigt. Die durch verdünnte Schwefelsäure in krystallinischen Flocken gefällte Hydrosäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, bei  $168^{\circ}$  schmelzenden Täfelchen, welche sich leicht in heissem Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Chloroform, Aether und Benzol lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 67.61, H 5.63.

Gef. » » 67.91, » 5.54.

*o*-Phenylureïdozimmtsäuredibromid,



Bringt man die in Chloroform suspendirte Ureïdosäure mit der berechneten Menge Brom zusammen und lässt die Mischung ein paar Stunden im Dunkeln stehen, so ist nach Verlauf dieser Zeit die Bromaddition nahezu vollendet. Nach Verflüchtigung des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in Form weisser, radiaifaseriger Halbkugeln erhalten, welche bei  $227^{\circ}$  schmelzen.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Von den meisten anderen organischen Lösungsmitteln wird sie nur schwierig aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_3$ .

Procente: Br 36.20.

Gef. » » 35.95.

Phenylcyanat und *m*-Amidozimmtsäure.*m*-Phenylureidozimmtsäure,

Die Darstellung geschah wie bei der Orthoverbindung angegeben. Wie diese scheidet sich die *m*-Säure beim Ansäuern als weisser, gallertartiger Niederschlag ab. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen, büschelförmig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 249°, welche sich in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln noch etwas schwerer wie die Orthoverbindung lösen. 1 g Säure wird erst von 247 g absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 68.08, H 4.91, N 9.93.

Gef. » » 68.14, » 5.19, » 9.83.

Ammon- und Natriumsalz zeigen dasselbe Verhalten und Aussehen wie die entsprechenden Salze der *o*-Säure.

Das Silbersalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$ , aus dem Ammonsalz mittels Silbernitrat dargestellt, wurde in Gestalt eines weissen, amorphen, lichtempfindlichen Niederschlages erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente: Ag 27.76.

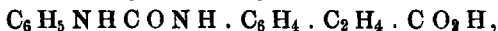
Gef. » » 27.71.

Der Aethylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , wurde wie der *o*-Ester dargestellt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 198° schmelzenden Nadelchen, die sich schwer in Schwefelkohlenstoff, leicht in Essigäther und Chloroform lösen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.25.

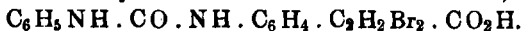
*m*-Phenylureidohydrozimmtsäure,

bildet sich aus der vorstehend beschriebenen Säure leicht durch Reduction mit Natriumamalgam. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in concentrisch gruppirten, weissen Nadelchen vom Schmp. 180°, die sich gegen Lösungsmittel wie die schon erwähnte *o*-Verbindung verhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 67.61, H 5.63.

Gef. » » 67.61, » 5.89.

*m*-Phenylureidozimmtsäuredibromid,

Das durch Bromirung der in Chloroform suspendirten Ureidosäure erhaltene Additionsproduct krystallisirt aus Alkohol in kleinen Täfelchen, aus Eisessig in büschelförmigen, weissen Nadeln. Schmp. 240°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_3$ .

Procente: Br 36.20.

Gef. » » 35.87.

Phenylcyanat und *p*-Amidozimmtsäure.

*p*-Phenylureidozimmtsäure,  $C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ .

Die Säure und ihre Derivate wurden wie die vorstehend beschriebenen *o*- und *m*-Verbindungen dargestellt und gleichen denselben im Allgemeinen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Wie alle *p*-Derivate zeigen auch diese im Vergleich zu den correspondirenden *o*- und *m*-Verbindungen höhere Schmelzpunkte und den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber geringere Löslichkeit. Die *p*-Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, lebhaft glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $252^{\circ}$ . 1 g der Säure löst sich bei Zimmertemperatur in 390 g absolutem Alkohol. In wässrigem Alkohol ist sie etwas leichter löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 68.08, H 4.91, N 9.93.

Gef. » » 67.91, » 5.29, » 10.03, 9.97.

Silbersalz,  $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$ . Schwach gelblich gefärbtes, amorphes, etwas lichtempfindliches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$ .

Procente: Ag 27.76.

Gef. » » 27.19.

Aethylester,  $C_{16}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$ . Kleine, weisse, bei  $204^{\circ}$  schmelzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Die ätherische Lösung besitzt schwache, blauviolette Fluorescenz.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_2O_3$ .

Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.09.

*p*-Phenylureidohydrozimmtsäure,

$C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$ ,

krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig angeordneten Nadeln; bei langsamer Ausscheidung wurde sie auch in quadratischen Blättchen erhalten. Schmp.  $218^{\circ}$ . Die Säure ist fast unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 67.61, H 5.63.

Gef. » » 67.49, » 5.90.

*p*-Phenylureidozimmtsäuredibromid,

$C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2H$ .

Weisse, radialfaserige Kügelchen aus verdünntem Alkohol. Bei langsamer Krystallisation wurde die Substanz auch in ganz kleinen

Täfelchen erhalten. Sie beginnt bei  $165^{\circ}$  sich zu zersetzen und schmilzt unscharf über  $200^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_3$ .

Procente: Br 36.20.

Gef. » » 36.09.

### Phenylcyanat und Sulfanilsäure.

*p*-Phenylureidobenzolsulfosäure,  $C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$ .

Löst man sulfanilsaures Natron in der 8–10fachen Menge Wasser und schüttelt die Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dessen Menge stetig zunimmt. Nach dem Verschwinden des Cyanatgeruches ist die Reaction vollendet. Die ausgeschiedene, krystallinische Substanz besteht der Hauptsache nach aus dem Natriumsalz der Ureidosulfosäure und enthält geringe Mengen des als Nebenproduct auftretenden Diphenylharnstoffs. Um letzteren abzuschneiden, wird mit wenig Wasser verdünnt und erwärmt. Das Natriumsalz geht in Lösung und wird vom Harnstoff abfiltrirt. Die in Wasser ziemlich leicht lösliche, freie Säure wurde durch Ansäuern der warmen, concentrirten Natronsalzlösung erhalten. Beim Erkalten krystallisirt die Ureidosulfosäure in weissen, flachen, concentrisch gruppirten Nadeln, manchmal auch in gut ausgebildeten Prismen, welche sich fettig anfühlen und sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Eisessig, fast gar nicht in Aether, Chloroform und Benzol lösen. Die Substanz erleidet bei  $270^{\circ}$  eine mit Schwärzung verbundene Zersetzung, ist aber bei  $300^{\circ}$  noch nicht geschmolzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2SO_4$ .

Procente: C 53.42, H 4.11, N 9.59.

Gef. » » 56.36, » 4.39, » 9.47.

Die Säure bildet eine grosse Zahl gut krystallisirender Salze, von denen folgende angeführt seien:

Calciumsalz,  $(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ca \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ , durch Wechselwirkung zwischen dem Natriumsalz der Sulfosäure und Chlorcalcium erhalten, fällt sofort krystallinisch aus. Es ist in heissem Wasser verhältnismässig leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden, rhombischen Tafeln.

Analyse: Berechnet für  $C_{26}H_{22}N_4S_2O_8Ca \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.19.

Gef. » » 9.39.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{22}N_4S_2O_8Ca$ .

Procente: Ca 6.43.

Gef. » » 6.41.

Das Baryumsalz,  $(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$ , wie das vorstehend erwähnte Salz dargestellt, fällt als weisser, mikrokrystallinischer Nieder-

schlag, der sich in heissem Wasser nur schwierig löst und sich daraus in concentrisch angeordneten Tafelchen abscheidet.

Analyse: Berechnet für  $C_{26}H_{22}N_4S_2O_8Ba$ .

Procente: Ba 19.05.

Gef. » » 18.85.

Silbersalz,  $C_{13}H_{11}N_2SO_4Ag$ . Versetzt man die verdünnte, wässrige Natronsalzlösung mit Silbernitrat, so krystallisirt das Salz langsam in kleinen, concentrisch gruppirten weissen Nadeln. Aus heisser wässriger Lösung erhält man schöne, lichtbeständige Prismen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}N_2SO_4Ag$ .

Procente: Ag 27.07.

Gef. » » 26.99.

Von sonstigen Salzen, welche nicht analysirt wurden, erhielten wir:

Das Ammonsalz, in Wasser sehr leicht löslich, längliche Blättchen; Kaliumsalz, centimeterlange, glänzende, flache Nadeln; Strontiumsalz, glänzende Nadeln; Magnesiumsalz, in heissem Wasser leicht löslich, flache Nadeln; Zinksalz, schwer löslich in Wasser, kleine weisse Nadeln; Cadmiumsalz, radialfaserige Kügelchen, in heissem Wasser leicht löslich und daraus in flachen Nadeln krystallisirend; Bleisalz, in heissem Wasser leicht löslich, dünne, weisse Nadeln; Kupfersalz, aus viel heissem Wasser grünblaue, längliche Tafeln; Chromoxydsalz, grüne, büschelförmige Nadeln; Nickelsalz, grüne Nadeln.

Aethylester,  $C_{13}H_{11}N_2SO_4 \cdot C_2H_5$ , aus dem in Alkohol suspendirten Silbersalz und Jodäthyl durch zweistündiges Erwärmen am Rückflusskühler dargestellt, scheidet sich aus der concentrirten, alkoholischen Lösung auf Zusatz von kalter, verdünnter Sodalösung als krystallinisch erstarrendes Oel ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Ester in weissen, bei  $155^\circ$  schmelzenden Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform, fast garnicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin lösen. Gegen Wasser ist der Ester ziemlich beständig, durch Alkalien wird er rasch verseift.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2SO_4$ .

Procente: N 8.75, S 10.00.

Gef. » » 9.04, » 10.03.

#### Phenylcyanat und Sarcosin.

$\alpha$ . $\beta$ -Phenylmethylureidoessigsäure,  $C_6H_5NH.CO.N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2.CO_2H \end{matrix}$ , wurde wie die vorstehend beschriebenen Ureidosäuren dargestellt. Da die neue Säure in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist, empfiehlt es sich, das Phenylcyanat auf eine ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes der Methylamidoessigsäure einwirken zu lassen. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung erstarrt die Flüssigkeit zu einem

Krystallbrei der Ureïdosäure, welche durch Krystallisation aus wenig heissem Wasser in schönen, weissen, concentrisch gruppirten, gefiederten Nadeln vom Schmp.  $102^{\circ}$  erhalten wird. Die Verbindung ist leicht löslich in ätzenden Alkalien, siedendem Wasser, Essigäther und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Chloroform. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.64, » 5.95, » 13.68.

Versuche, das Silbersalz darzustellen, schlugen fehl. Durch Wechselwirkung zwischen einem Alkalisalz der Ureïdosäure und Silbernitrat ist das Salz nicht darstellbar, da es auch in concentrirter Lösung nicht ausfällt. Als wir die wässrige Lösung der Säure mit frisch gefälltem Silbercarbonat erhitzen, zeigte sich keine Einwirkung. Die Ureïdosäure besitzt somit nur sehr geringe Acidität.

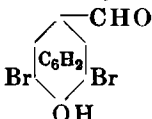
Der Aethylester, durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Ureïdosäure dargestellt, bildet weisse, bei  $75^{\circ}$  schmelzende Nadelchen.

## 629. C. Paal und G. Kromschröder: Ueber einige Derivate des *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyds.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. December.)

In einer kürzlich erfolgten Mittheilung <sup>1)</sup> des Einen von uns wurde u. A. gezeigt, dass die von H. Herzfeld <sup>2)</sup> als *m*-Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd beschriebene Substanz im Molekül 2 Atome Brom enthält und identisch ist mit dem von Werner <sup>3)</sup> dargestellten *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd. Zur Charakterisirung dieser Verbindung, die bisher nicht näher untersucht wurde, haben wir einige Abkömmlinge derselben dargestellt. Bei der Oxydation geht der Aldehyd glatt in die *m*-Dibrom-*p*-oxybenzoësäure <sup>4)</sup> über. Dem

Aldehyd kommt somit die Constitutionsformel  zu.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2407.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 2196.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 46, 278.

<sup>4)</sup> Gazzetta chim. 13, 69; 15, 242.