

Immedialdirectblau gegen Baumwolle.

Je 4 g Baumwolle, je 200 ccm Flotte.

g Farbstoff	g zurückgeblieben	g aufgenommen
0.28	0.21	0.07
1.12	0.82	0.30
1.40	1.04	0.36

Immedialschwarz NN conc. gegen Baumwolle.

Je 4 g Baumwolle, je 200 ccm Flotte.

g Farbstoff	g zurückgeblieben	g aufgenommen
0.060	0.030	0.030
0.30	0.142	0.158
0.60	0.267	0.333

Qualitative Versuche zeigten, dass die Hydrogele von  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SnO_2$  in den Adsorptionsversuchen die Faser substituieren können, und zwar wird der Farbstoff im allgemeinen in der Kälte vollständiger als in der Kochhitze niedergeschlagen. Technische Lösungen und dialysirte Lösungen zeigten bei diesen Orientierungsversuchen kaum Unterschiede. Dagegen wurde bei quantitativen Ausfärbevergleichen von dialysirten mit technischen Lösungen auf Baumwolle deutlich, dass jene, da sie ja frei von Zuschlägen Lösungen eines irreversiblen Colloids darstellen, entweder in reinem Zustande kaum färben, oder schon bei geringem Kochsalzzusatz vollkommen sedimentiren, dass also hierin diese Farbstofflösungen wiederum weitgehende Analogie mit den irreversiblen, anorganischen Colloiden aufweisen.

Göttingen und Clausthal i. H.

523. W. Dieckmann und Heinrich Kämmerer: Ueber das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Im Anschluss an die Versuche über das Verhalten von 1.3-Dicarbonylverbindungen gegen Phenylisocyanat<sup>1)</sup> haben wir das Verhalten der Blausäure gegen das gleiche Reagens studirt und sind dabei ganz analogen Erscheinungen wie bei jenen begegnet.

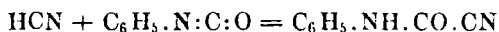
Blausäure wirkt ebenso wie Acetessigester und seine Analogen unter völligem Ausschluss von Alkali oder alkalisch wirkenden Agentien

<sup>1)</sup> W. Dieckmann, J. Hoppe und R. Stein, diese Berichte 37, 4627 [1904].

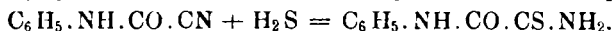
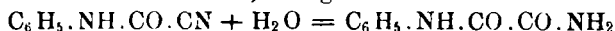
bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Phenylisocyanat ein. Reaction unter Bildung von *C*-Carbanilid wird nicht durch Chlorwasserstoff, sofort aber durch Spuren alkalischer Agentien (z. B. Cyankalium, Soda, Natriumacetat, Pyridin<sup>1)</sup>) eingeleitet und verläuft so energisch, dass sie sich nur durch Mässigung der Einwirkung (durch Verdünnung mit einem indifferenten Lösungsmittel oder durch gute Kühlung) in der ersten Phase bei der Bildung von Cyanformanilid (Nitril der Oxanilsäure) festhalten lässt, ohne diese Cautelen aber weiter zu einem aus 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Blausäure resultirendem (wahrscheinlich als  $C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).CO.CN$  aufzufassendem) Product führt.

Dieses Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat lässt in besonders prägnanter Weise die schon von A. Lapworth<sup>2)</sup> und E. Knoevenagel<sup>3)</sup> in anderen Fällen — bei der Anlagerung von Blausäure an die Carbonylgruppe von Ketonen und Aldehyden und an die Kohlenstoffdoppelbindung — beobachtete Erscheinung hervortreten, dass die Addition von Blausäure an organische Verbindungen durch die Gegenwart von Alkali oder organischen Basen bedingt (resp. ausserordentlich beschleunigt), durch Mineralsäure dagegen verhindert (resp. stark verzögert) wird. Es kann nach der von Lapworth<sup>4)</sup> für die Additionsreactionen der Blausäure gegebenen Interpretation auf Ionisirung und intermediäre Bildung von Complexionen zurückgeführt und als prägnantes Beispiel von »Uebertragungskatalyse« (nach H. Goldschmidt) aufgefasst werden.

Das nach der Formel:



entstehende primäre Additionsproduct erweist sich als *C*-Carbanilid (Cyanformanilid, Nitril der Oxanilsäure) dadurch, dass es durch vorsichtige Verseifung mit Salzsäure in der Kälte und ebenso durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd<sup>5)</sup> bei Gegenwart von Alkali in Monophenyloxamid, durch Addition von Schwefelwasserstoff quantitativ in Oxanilsäurethioamid<sup>6)</sup> übergeführt wird.



<sup>1)</sup> Vergl. die Bildung von Säurecyaniden aus Säurechloriden, wasserfreier Blausäure und Pyridin. (Claisen, diese Berichte 31, 1024 [1898]). Ob Chinolin die gleiche Wirkung zeigt, bleibt noch festzustellen.

<sup>2)</sup> Proc. chem. Soc. 19, 189 [1903]; 20, 54 [1904]; Journ. Chem. Soc. S3, 999; siehe dort auch die Interpretation der Urech'schen Methode der Blausäureaddition.

<sup>3)</sup> E. Knoevenagel, diese Berichte 37, 4065 [1904].

<sup>4)</sup> Lapworth, loc. cit.

<sup>5)</sup> Radziszewski, diese Berichte 18, 355 [1855].

<sup>6)</sup> A. Reissert, diese Berichte 37, 3717 [1904].

Cyanformanilid zeigt ähnlich, wie das kürzlich von Reissert beschriebene Cyanthioformanilid<sup>1)</sup> deutlich saure Eigenschaften. Seine partielle Fällbarkeit durch Kohlensäure und fast vollständige Extrahierbarkeit durch Aether aus sodaalkalischer Lösung deuten auf geringere Acidität gegenüber dem Cyanthioformanilid hin.

In seinem sonstigen Verhalten, besonders gegenüber neutralen und alkalischen Agentien, zeigt das Cyanformanilid analog anderen Säurecyaniden<sup>2)</sup> grosse Neigung zum Zerfall unter Abspaltung der Cyanogruppe, der hier als Rückspaltung in die Componenten (Phenylisocyanat und Blausäure) aufgefasst werden kann. So bewirkt Erhitzen über den Schmelzpunkt Zerfall in Blausäure und Phenylisocyanat, Einwirkung von Wasser oder verdünnten Säuren Bildung von Blausäure und Diphenylharnstoff, neben denen bei Einwirkung von Alkali Oxanilsäure in geringer Ausbeute entsteht. Schon Kochen mit Alkohol führt langsam analoge Spaltung unter Bildung von Blausäure und Phenylcarbaminsäureester herbei. Ammoniak spaltet schon in verdünnter, kalter Lösung unter Bildung von Monophenylharnstoff, Anilin (resp. Phenylhydrazin) führen unter analogen Bedingungen zu Diphenylharnstoff (resp. Diphenylsemicarbazid). Auch gegen Natriumacetessigester verhält sich Cyanformanilid wie ein Gemisch von Blausäure und Phenylisocyanat und reagirt — ebenso wie Phenylisocyanat selbst<sup>3)</sup> — unter Bildung von *C*-Carbanilidoacetessigester (Acetylmalonanilidsäureester).

Wie schon oben erwähnt, lässt sich die Reaction zwischen Blausäure und Phenylisocyanat nur durch Mässigung der Einwirkung bei der Bildung des Cyanformanilids festhalten. Bringt man Blausäure und Phenylisocyanat ohne diese Cautelen im unverdünnten Zustand bei Gegenwart alkalischer Condensationsmittel zusammen, so geht die Reaction unter starker Wärmeentwicklung weiter und führt zunächst zu einem aus 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Blausäure resultirendem Product. Mit der nächstliegenden Annahme, dass in diesem Product ein Körper von der Formel  $C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).CO.CN$  vorliegt, wie er durch weitere Einwirkung von 1 Mol. Phenylisocyanat auf Cyanformanilid oder durch Addition von Blausäure an Diphenyldiisocyanat resultiren würde, steht sein Verhalten in mancher Beziehung im Einklang. So werden der beim Erhitzen auf höhere Temperatur eintretende Zerfall in Phenylisocyanat und Blausäure, die Bildung von Oxanilsäure und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3719 [1904].

<sup>2)</sup> Vergl. speciell das Verhalten des Cyanameisensäureesters, Weddige, Journ. f. pr. Chem. [2] 10, 202.

<sup>3)</sup> Michael, diese Berichte 29, 1794 [1896].

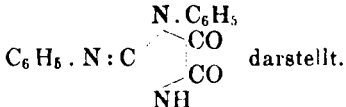
Diphenylharnstoff neben geringen Mengen Cyanalkali bei der Einwirkung von Alkali, der glatte Uebergang in Diphenylparabansäure (Oxalyl-diphenylharnstoff) unter Abspaltung von Ammoniak bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure, die Bildung von Diphenylharnstoff bei Einwirkung von Anilin, von Diphenylsemicarbazid bei Einwirkung von Phenylhydrazin durch diese Formel gut erklärt. Andererseits stellt die Beobachtung, dass die unter Bildung eines Thioamids zu erwartende Schwefelwasserstoffanlagerung bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht eintritt, und dass schon kurzes Erwärmen mit verdünnter Essigsäure Ueberführung in Diphenylparabansäure unter Abspaltung von Ammoniak bewirkt, diese Auffassung in Frage und spricht für die Auffassung als Monoimid der Diphenylparabansäure.

Die somit als Cyanid der Diphenylallophanensäure (I) oder Monoimid der Diphenylparabansäure (II) aufzufassende Verbindung zeigt



schwach saure Eigenschaften, löst sich in verdünnter Alkalilauge und wird aus dieser Lösung schon durch Kohlensäure gefällt.

Einen merkwürdigen Verlauf scheint die Einwirkung von Natriumalkoholat zu nehmen. Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen tritt Umlagerung in ein Isomeres ein, das bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Anilin in Monophenylparabansäure (Oxalylmonophenylharnstoff) übergeführt wird, und vermuthlich Oxalyl-diphenylguanidin (Phenylimido-monophenylparabansäure)



Weitere Einwirkung von Phenylisocyanat bei höherer Temperatur führt das Cyanformanilid und die aus 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Blausäure resultirende Verbindung in anscheinend unter einander identische Producte über, deren Untersuchung noch aussteht.

#### Experimentelles.

Wasserfreie Blausäure wurde mit etwas weniger als der gleichmolekularen Menge Phenylisocyanat übergossen und in gut verschlossenem Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Ist alles Alkali sorgfältig ausgeschlossen, so bleibt das Gemisch auch bei

monatelangem Stehen flüssig<sup>1)</sup> und enthält keine Spur von Cyanformanilid, wie in folgender Weise nachgewiesen wurde. Das stark nach Blausäure und Phenylisocyanat riechende Reaktionsgemisch wurde mit überschüssigem, absolutem Alkohol versetzt und nach Verschwinden des Phenylisocyanatgeruches mit Wasser gefällt. Das sich dabei abscheidende, bald erstarrende Oel erwies sich als Phenylcarbaminsäureäthylester, in welchem keine Spur einer cyanhaltigen Beimengung (Cyanformanilid) nachweisbar war.

In eclatantem Gegensatz zu dieser Indifferenz bewirkt der Zusatz einer Spur Alkali (Cyankalium, Soda, Natriumacetat, Pyridin) zu einem Gemisch der Componenten — auch auf ein bei Ausschluss von Alkali monatelang unverändert gebliebenes — augenblicklichen Eintritt einer Reaction, die sich nur bei Unterdrückung der mit ihr verbundenen Wärmeentwicklung (am besten durch Verdünnung des Gemisches mit Benzol) bei der Bildung des Cyanformanilids festhalten lässt.

Zur Darstellung des Cyanformanilids wurde das Gemisch von Blausäure und Phenylisocyanat mit dem mehrfachen Volumen Benzol verdünnt und mit einigen Tropfen Pyridin<sup>2)</sup> versetzt. Im Verlauf weniger Stunden erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem Brei farbloser Krystallblättchen, die nach längerem Stehen durch Absaugen isolirt wurden und direct fast analysenreines Cyanformanilid darstellten. Durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, bildet das Cyanformanilid farblose, glänzende Blättchen, die nicht ganz scharf bei 120° unter Zersetzung in Blausäure und Phenylisocyanat schmelzen.

0.1646 g Sbst.: 0.3981 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. — 0.1776 g Sbst.: 0.4301 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.1248 g Sbst.: 22.0 ccm N (19°, 722 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 65.70, H 4.14, N 19.21.  
Gef. » 65.96, 66.04, » 4.39, 4.29, » 19.23.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig ergab M = 141 (ber. 145).

Cyanformanilid löst sich spielend leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Benzol und Eisessig; es ist schwer löslich in Ligroin, kaum löslich in Wasser.

Aus der Lösung in Alkohol oder Eisessig wird es durch Zusatz von Wasser fast unverändert wieder abgeschieden und kann so in schönen, federförmig gruppirten, breiten Nadeln erhalten werden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird ähnlich wie die des Monophenyloxamids durch Zusatz von Kaliumbichromat violettroth gefärbt.

<sup>1)</sup> Gleiche Indifferenz zeigt Blausäure gegen Salzsäure- (resp. Chlorformanilid-) haltiges Phenylisocyanat. In geringer Menge aus dem Reaktionsgemisch sich abscheidende Krystalle erwiesen sich als reiner Diphenylharnstoff, der einem kaum vermeidlichen Zutritt von Feuchtigkeit seine Entstehung verdankt.

<sup>2)</sup> Auch ein Zusatz von etwas Cyankalium, Soda etc. wirkt analog.

Bei längerer Einwirkung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln wird das Cyanformanilid unter Bildung von Blausäure und Diphenylharnstoff gespalten. Diese durch Wärme stark beschleunigte Spaltung verläuft immerhin so langsam, dass das Cyanformanilid aus seiner Lösung in heisser, 50-procentiger Essigsäure bei schnellem Erkalten fast unverändert wiedergewonnen wird.

Die beim Kochen der alkoholischen Lösung eintretende analoge Spaltung unter Bildung von Blausäure und Phenylcarbaminsäureester ist erst nach etwa 12-stündigem Kochen vollständig.

Das Cyanformanilid löst sich in verdünnter Alkalilauge oder Sodalösung zunächst klar auf, wird durch Ansäuern der frisch bereiteten Lösung fast unverändert wieder abgeschieden und der sodaalkalischen Lösung durch Aether entzogen.

Aus der alkalischen Lösung scheidet sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen Diphenylharnstoff ab, während in der Lösung neben Cyanalkali geringe Mengen Oxanilsäure nachweisbar sind. Alkoholisches Kali und auch Natriumalkoholat bewirken analoge Spaltung, bei der an Stelle des Diphenylharnstoffs Phenylcarbaminsäureester auftritt.

Von wässrigem Ammoniak wird das Cyanformanilid schon in der Kälte quantitativ in Monophenylharnstoff übergeführt, der sich aus der zunächst entstehenden Lösung nach wenigen Minuten als farbloser Niederschlag abscheidet und durch Schmelzpunkt ( $147^{\circ}$ ), Mischprobe und Stickstoffbestimmung identificirt wurde.

0.0750 g Sbst.: 14 ccm N ( $15^{\circ}$ , 717 mm).

$C_7H_8ON_2$ . Ber. N 20.62. Gef. N 20.71.

Analog führt Anilin allmählich schon bei Einwirkung in kalter alkoholischer Lösung, schnell beim Erwärmen in Diphenylharnstoff, ebenso Phenylhydrazin in Diphenylsemicarbazid<sup>1)</sup> (Schmp.  $176^{\circ}$ ) über.

0.2434 g Sbst.: 42 ccm N ( $21^{\circ}$ , 721 mm).

$C_{13}H_{13}ON_3$ . Ber. N 18.05. Gef. N 18.61.

Einwirkung von Cyanformanilid auf Natriumacetessigester liefert in guter Ausbeute das C-Carbanilid des Acetessigesters (Acetylmalonanilidsäureester)<sup>2)</sup>, das sich nach kurzer Zeit in Form des Natriumsalzes abscheidet, wenn eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigester (2 Mol.) mit Cyanformanilid (1 Mol.)

<sup>1)</sup> Den Schmelzpunkt des Diphenylsemicarbazids fanden wir in Uebereinstimmung mit den Angaben von M. Busch (Journ. für prakt. Chem. [2], 67, 263 Anm. und diese Berichte 36, 1369 [1903]) bei  $176^{\circ}$  gegenüber den früheren Angaben  $170^{\circ}$  resp.  $173^{\circ}$ . (Beilstein IV, 674.)

<sup>2)</sup> A. Michael, diese Berichte 29, 1794 [1896].

versetzt wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in glänzenden Krystallen vom Schmp. 57° erhalten.

0.1468 g Sbst.: 7.6 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N$ . Ber. N 5.62. Gef. N 5.72.

Glatte Ueberführung des Cyanformanilids in Monophenyl-oxamid gelingt durch Einwirkung von überschüssiger Eisessig-Salzsäure auf eine mit Eis gekühlte Eisessiglösung des Cyanformanilids, während bei gewöhnlicher Temperatur neben Phenylloxamid Diphenylharnstoff gebildet wird. Auch Einwirkung von Wasserstoffsuroxyd bei Gegenwart von Alkali nach Radziszewski<sup>1)</sup> führt Cyanformanilid ziemlich glatt in Phenylloxamid über, das sich aus der sodaalkalischen Lösung des Cyanformanilids bei Zusatz von 3-procentiger Wasserstoffsuroxydlösung in geringem Ueberschuss unter Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches auf etwa 40° als schwach gelblicher Niederschlag abscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 224° erhalten wird.

0.1048 g Sbst.: 16 ccm N (16°, 719 mm).

$C_8H_8O_2N_2$ . Ber. N 17.10. Gef. N 17.03.

Addition von Schwefelwasserstoff an Cyanformanilid unter Bildung von Oxanilsäurethioamid vollzieht sich in quantitativer Ausbeute beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die alkoholische Lösung des Cyanformanilids. Dabei scheiden sich aus der sich zunächst gelb färbenden Lösung allmählich im Verlauf mehrerer Stunden dicke, strohgelbe Stäbchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt (176°) und alle Eigenschaften — besonders auch die Verseifbarkeit zu Oxanilsäure — des kürzlich von A. Reissert<sup>2)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Oxanilsäurethioamids zeigen.

0.1677 g Sbst.: 0.2187 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_8ON_2S$ . Ber. S 17.79. Gef. S 17.92.

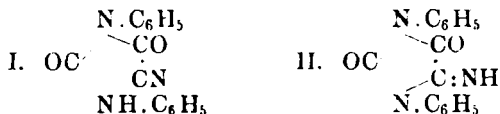
Einwirkung von Phenylisocyanat auf Blausäure  
in unverdünntem Zustande bei Gegenwart von Alkali.

Wird wasserfreie Blausäure bei Gegenwart von etwas Alkali mit Phenylisocyanat versetzt, oder wird einem alkalifreien, an sich unverändert bleibenden Gemisch von Blausäure und Phenylisocyanat (in molekularen Mengen) eine Spur Alkali (Cyankalium, Soda, Natrium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 355 [1885].

<sup>2)</sup> A. Reissert, diese Berichte 37, 3717 [1904].

acetat, Pyridin) zugegeben, so tritt fast momentan Reaction <sup>1)</sup> ein, die im Verlauf weniger Minuten unter starker Wärmeentwicklung und heftigem Aufkochen zu einer schwach bräunlich gefärbten, in der Wärme dickflüssigen, beim Erkalten glasig erstarrenden Masse führt. Aus dem beim Anreiben mit Alkohol oder Aether krystallinisch werdenden Reactionsproduct werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, fast farblose Nadeln eines Körpers vom Schmp. 137° in guter Ausbeute (etwa 70–80 pCt. des angewandten Phenylisocyanats) erhalten, der die Zusammensetzung  $C_{15}H_{11}O_2N_3$  (=  $2C_7H_5ON + HCN$ ) zeigt und als Cyanid der Diphenylallophansäure (I) resp. Monoimid der Diphenylparabansäure (II) (vergl. theoret. Theil) anzusprechen ist <sup>2)</sup>.



0.2434 g Sbst.: 35.2 ccm N (20°, 715 mm). — 0.1546 g Sbst.: 21.9 ccm N (13°, 715.5 mm). — 0.1382 g Sbst.: 0.3427 g  $CO_2$ , 0.0597 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ . Ber. C 67.87, H 4.18, N 15.87.

Gef. » 67.62, » 4.80, » 15.86, 15.79.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Eisessig. Er löst sich in etwa der 15-fachen Menge siedenden Alkohols und krystallisirt beim Erkalten auch nach mehrstündigem Kochen der Lösung unverändert aus. Auch von Wasser wird er selbst beim Kochen kaum angegriffen.

<sup>1)</sup> Schon die beim Stehen der wasserfreien Blausäure über gewöhnlichem gekörntem Chlormcalcium aufgenommenen, geringen Mengen Alkali genügen zur Einleitung der Reaction, die nur bei Gegenwart minimaler Spuren Alkali unter langsamem Verlauf ohne merkliche Temperaturerhöhung vorwiegend zu Cyanformanilid führt, deren Energie aber mit Erhöhung des Alkalizusatzes ausserordentlich wächst, sodass auf etwa 1 g Phenylisocyanat schon ein Körnchen Cyankalium genügt, um heftige Reaction einzuleiten. Die Reactionsfähigkeit solcher alkalihaltiger Blausäure lässt sich, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, durch Anwendung von Chlorwasserstoff- (resp. Chlorformanilid) haltigem Phenylisocyanat aufheben.

<sup>2)</sup> Auch aus Cyanformanilid konnte der gleiche Körper in bisher sehr schlechter Ausbeute durch Erhitzen für sich oder mit Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas Alkali erhalten werden, wobei die Reaction — ebenso wie bei Zusatz von zu reichlichen Mengen Alkali bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Blausäure — leicht weiter geht unter Bildung eines noch nicht näher untersuchten Productes.



Von verdünnter Alkalilauge, nicht aber von Alkalicarbonatlösung wird er gelöst<sup>1)</sup> und aus dieser Lösung nach kurzem Stehen durch Säuren (schon durch Kohlensäure) unverändert gefällt. Die anfangs klare Lösung in Alkali scheidet bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen Diphenylharnstoff ab unter gleichzeitiger Bildung von Oxanilsäure und geringen Mengen Cyanalkali. Spaltung in gleicher Richtung (unter Bildung von Oxanilsäure und Phenylcarbaminsäureester) tritt auch bei Einwirkung von alkoholischem Kali<sup>2)</sup> schon in der Kälte ein.

Bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin oder Phenylhydrazin treten neben noch nicht näher studirten Producten die auch bei Einwirkung dieser Agentien auf Cyanformanilid entstehenden Reactionproducte: Monophenylharnstoff, Diphenylharnstoff resp. Diphenylsemicarbazid<sup>3)</sup> (Schmp. 176°) auf, deren Bildung auf einen wenigstens partiellen Zerfall unter Abspaltung von Phenylisocyanat zurückzuführen ist.

Durch Einwirkung von Säuren wird der Körper  $C_{15}H_{11}O_2N_3$  ausserordentlich leicht und glatt in Diphenylparabansäure (Oxalyldiphenylharnstoff) übergeführt.

Beim Uebergiessen mit der etwa 10-fachen Menge concentrirter Salzsäure entsteht im ersten Moment eine fast klare, gelbliche Lösung, die unter sogleich beginnender Abscheidung in kurzer Zeit zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Nach zwölfstündigem Stehen durch Verdünnen mit Wasser und Absaugen isolirt, erwiesen sich diese Krystalle als reine Diphenylparabansäure, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 204° unzersetzt schmolz. Das salzsaure Filtrat hinterliess beim Eindampfen nur Salmiak, neben dem keine Spur von Anilin oder Oxalsäure nachweisbar war.

Die Ueberführung in Diphenylparabansäure unter Abspaltung von Ammoniak wird schon durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch kurzes Kochen mit etwa 50-procentiger Essigsäure erzielt.

Die so erhaltene Diphenylparabansäure ist ebenso wie ein nach Stojentin<sup>4)</sup> aus Diphenylharnstoff und Aethoxalylchlorid dargestelltes Vergleichspräparat im Gegensatz zu der in der Literatur mehrfach

<sup>1)</sup> Bei einem Versuch, den Körper in alkoholischer Lösung mit Alkali zu titiren, wurde etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) Alkali verbraucht, was vermuthlich auf Spaltung des Moleküls zurückzuführen ist.

<sup>2)</sup> Ueber die in anderer Richtung verlaufende Einwirkung von Natriumalkoholat (vergl. theoret. Theil) soll später berichtet werden.

<sup>3)</sup> Diphenylsemicarbazid entsteht auch beim Erwärmen von Diphenylisocyanat mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung.

<sup>4)</sup> Stojentin, Journ. für prakt. Chem. [2], 32, 21.

wiederkehrenden Angabe<sup>1)</sup> in Alkohol und Aether nicht leicht, sondern ziemlich schwer löslich und bedarf selbst an siedendem Alkohol fast 30 Theile zur Lösung. Von alkoholischem Kali wird sie schon in der Kälte ziemlich glatt in symm. Diphenylharnstoff und Oxalsäure gespalten.

0.1385 g Sbst.: 0.3432 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.64, H 3.79.

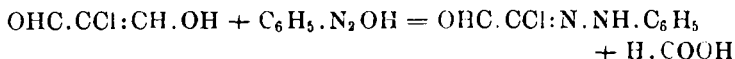
Gef. » 67.58, » 3.95.

#### 524. W. Dieckmann und Ludwig Platz: Ueber eine neue Bildungsweise von Osotetrazonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

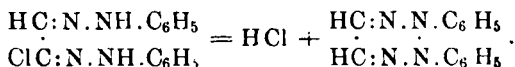
(Eingegangen am 14. August 1905.)

Gelegentlich des Studiums des Chlormalonaldehyds, über das später berichtet werden soll, haben wir durch Einwirkung von Diazobenzol auf diesen Körper nach normaler Reaction:



$\alpha$ -Chlorglyoxal-phenylhydrazon erhalten, das durch Einwirkung von Phenylhydrazin glatt in Chlorglyoxal-osazon<sup>2)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.N.CH.CCl:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, übergeführt wird.

Das so erhaltene Chlorglyoxalosazon spaltet bei Einwirkung von Alkali ein Molekül Chlorwasserstoff ab und geht in ziemlich glatter Reaction in Glyoxal-osotetrazon<sup>3)</sup> über:



<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte 2, 688 [1869]; Stojeutin, loc. cit.; Abenius, Journ. für prakt. Chem. [2], 41, 81; Beilstein, Handbuch II, 411.

<sup>2)</sup> Als Chlorglyoxalosazon hat Causse (Bull. soc. chim. [3] 17, 549) eine wenig charakterisirte Verbindung beschrieben, die er durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloralhydrat in phosphorsaurer Lösung erhielt. In dieser Verbindung, die im Gegensatz zu dem von uns erhaltenen Chlorglyoxalosazon nach den Angaben von Causse bei Einwirkung von Alkali das Chlor leicht gegen Hydroxyl austauscht, liegt möglicher Weise ein Stereoisomeres unseres Chlorglyoxalosazons vor (vergl. über die Causse'sche Verbindung H. Brunner und K. Eiermann, diese Berichte 31, 1415 [1898]).

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 2156 [1888]; 30, 2461 [1897]; Ann. d. Chem. 262, 291.