

**119. Otto Diels und Alfred Wagner: Über Benzoyl-cyanamid und eine Synthese des Benzoylen-harnstoffs (Diketotetrahydro-chinazolin) aus o-Nitrobenzoyl-cyanamid.**

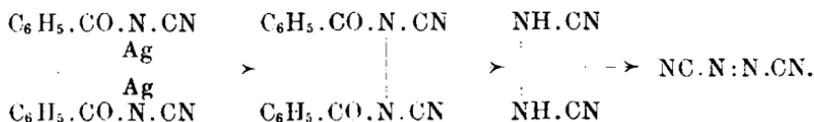
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. März 1912.)

Kürzlich haben O. Diels und F. A. Gollmann<sup>1)</sup> gezeigt, daß es gelingt, Cyanamid nach der Schotten-Baumannschen Reaktion mit Chlorkohlensäureestern ziemlich glatt zu den entsprechenden Estern der Cyan-imido-dicarbonssäure:  $\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{R})_2$  umzusetzen.

Ebenso einfach läßt sich nach unseren Beobachtungen auch Benzoyl-cyanamid darstellen, das schon früher von Gerlich<sup>2)</sup> und später von Buddéus<sup>3)</sup> untersucht worden ist und auch den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet.

Wir haben zunächst den Versuch gemacht, das von Buddéus beschriebene Silbersalz des Benzoyl-cyanamids mit Halogenen umzusetzen, um auf diese Weise zwei Moleküle mit einander zu verknüpfen und dann womöglich durch Abspaltung der Benzoylgruppen und darauf folgende Oxydation zu dem interessanten Azodicyanid zu gelangen:



Diese Versuche sind zwar bisher ergebnislos verlaufen, werden indessen fortgesetzt.

Ferner wurde das Verhalten von Benzoyl-cyanamid gegen Chlor studiert. Hierbei entsteht nicht ein am Stickstoff chloriertes Produkt, sondern unter den Reaktionsbedingungen wird noch Wasser aufgenommen, und man erhält den bereits von Chattaway und Wünsch<sup>4)</sup> aus Benzoyl-harnstoff dargestellten Chlor-benzoyl-harnstoff:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{Cl}$ . Behandelt man ihn in der Kälte mit verdünnten Alkalien, so wird Salzsäure abgespalten und ein recht beständiges, wohldefiniertes Produkt von der empirischen Formel:  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$  gebildet.

Über seine Struktur wollen wir bis jetzt keine bindenden Angaben machen. Immerhin ist die Möglichkeit eines intramolekularen

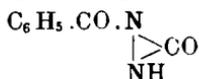
<sup>1)</sup> B. 44, 3158 [1911].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 13, 270.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 42, 82.

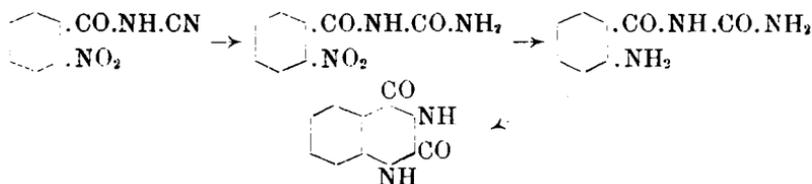
<sup>4)</sup> Soc. 95, 129 [1909]

Ringschlusses nicht ausgeschlossen, und man wird — zunächst unter Vorbehalt — für das fragliche Produkt die Formel:



diskutieren dürfen und ihre Bestätigung einer weiteren Untersuchung anheimstellen.

Die glatte Bildung des Benzoyl-cyanamids nach der Schotten-Baumannschen Methode war für uns die Veranlassung, das *o*-Nitrobenzoylchlorid in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Denn wenn die Darstellung des *o*-Nitrobenzoyl-cyanamids in ebenso bequemer Weise gelang, so war die Möglichkeit gegeben, durch eine Reihe einfacher Reaktionen zu einem Chinazolinderivate, dem schon häufig studierten, sogenannten Benzoylen-harnstoff<sup>1)</sup>, zu gelangen:

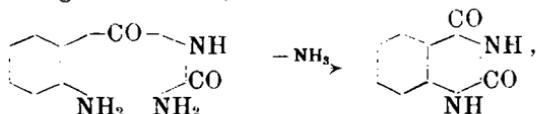


Bei der Reaktion zwischen *o*-Nitrobenzoylchlorid und Cyanamid, die bei Gegenwart von Pyridin durchgeführt wurde, zeigte sich nun merkwürdigerweise, daß zwei Acylgruppen in das Molekül des Cyanamids eintreten und außerdem noch eine Anlagerung von Wasser stattfindet, so daß das in überwiegender Menge auftretende Reaktionsprodukt Di-(*o*-nitrobenzoyl)-harnstoff,



ist. Bei der Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung wird der eine Acylrest abgespalten, so daß sich auf diese Weise der für die oben skizzierte Synthese benötigte *o*-Nitrobenzoyl-harnstoff gewinnen läßt. Da indessen die Ausbeuten bei dieser Reaktion ziemlich schlechte sind, so wurde er für die weiteren Versuche durch direkte Umsetzung von Harnstoff mit *o*-Nitrobenzoylchlorid dargestellt.

Bei der vorsichtig durchgeführten Reduktion wandelt er sich in den *o*-Aminobenzoyl-harnstoff um, der eine so große Neigung zum inneren Ringschluß verrät,



<sup>1)</sup> B. 2, 47 [1869].

daß bereits beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder beim Erhitzen auf etwa 200° Ammoniak abgespalten und Benzoylen-harnstoff gebildet wird.

Die Untersuchung acylierter Cyanamide wird fortgesetzt.

#### Benzoyl-cyanamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ .

20 g Cyanamid werden in 150 ccm Wasser gelöst und 48 ccm Natronlauge (30 %), sowie 300 ccm Wasser zugegeben. Man benzoylet unter kräftigem Schütteln mit 66.8 g Benzoylchlorid und 48 ccm Natronlauge (30 %) in 300 ccm Wasser bei einer Temperatur von 0—5°. Nachdem das Chlorid völlig verbraucht ist, wird filtriert und bei 0° langsam und unter gutem Umrühren mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure das Benzoylcyanamid ausgefällt.

Sobald der Niederschlag körnig geworden ist, wird er abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 60 g (ber. 69.4 g): Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt, fein gepulvert, mit 200 ccm gewöhnlichem Äther ausgekocht, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. In der Regel erhält man bei dieser Operation 52—54 g vollkommen reines Benzoyl-cyanamid. Dieses schmilzt unter Zersetzung bei 141—142° (korr.) zu einer trüben, gelben Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde es aus warmem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1724 g Sbst.: 0.4173 g  $CO_2$ , 0.0659 g  $H_2O$ . — 0.1095 g Sbst.: 18.3 ccm N (24°, 744 mm).

$C_8H_6ON_2$ . Ber. C 65.71, H 4.13, N 19.22.  
Gef. » 66.01, » 4.27, » 19.00.

Benzoylcyanamid ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, aus dem es sich in derben, großen Krystallen abscheidet; löslich in Eisessig, gewöhnlichem Äther, Pyridin und heißem Wasser, aus dem es in langen Nadeln krystallisiert. Da Wasser bei gewöhnlicher Temperatur fast nichts löst, eignet es sich gut zum Umkrystallisieren, nur muß längeres Kochen vermieden werden. Die Lösung rötet blaues Lackmuspapier kräftig. Schwer aufgenommen wird die Verbindung von Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Petroläther, absolutem Äther und flüssigem Schwefeldioxyd.

#### Benzoyl-cyanamid aus technischem Natrium-cyanamid.

90 g technisches Cyanamid-natrium (Kahlbaum) werden in 800 ccm eiskaltem Wasser gelöst und filtriert. Dann benzoylet man bei 0—5° mit 70 g Benzoylchlorid, das in 3—4 Portionen eingetragen wird, ohne besonderen

Zusatz von Alkali. Danach wird, wenn nötig, filtriert und unter guter Kühlung und Umrühren mit überschüssiger Salzsäure (etwa 250 ccm von 17 %) gefällt, wobei starker Geruch nach Blausäure auftritt. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben angegeben. 60 g Rohprodukt liefern so 45 g reines Benzoylcyanamid.

#### Einwirkung von Chlor auf Benzoyl-cyanamid.

10 g Benzoylcyanamid werden in 150 ccm heißem Eisessig gelöst, langsam auf etwa 40° abgekühlt und in der Wärme mit einem raschen Chlorstrom gesättigt; dann gießt man die Lösung in 1 Liter gesättigtes Chlorwasser, wobei sich der Chlorkörper zum Teil in Krystallnadeln abscheidet. Nach dem Abkühlen wird filtriert. Ist der Niederschlag zu klebrig, um auf der Nutsche auswaschbar zu sein, so wird er noch einmal in Wasser suspendiert, filtriert und dann getrocknet.

Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man 3—4 g schöner, weißer Krystallnadeln, deren Zersetzungspunkt 157° (korr.) ist. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem Eisessig umkrystallisiert, mit Essigsäure (50 %) und Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.1624 g Sbst.: 0.2870 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O. — 0.1584 g Sbst.: 19.2 ccm N (22.5°, 761 mm). — 0.1050 g Sbst.: 0.0746 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 48.34, H 3.55, N 14.14, Cl 17.85.

Gef. » 48.20, » 3.71, » 13.65, » 17.57.

Zur Prüfung der Frage, ob sich der Verbindung, die nach den Ergebnissen der Analyse ein Molekül Wasser enthält, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NCl.CN + H<sub>2</sub>O, das letztgenannte durch Trocknen entziehen läßt, wurde der Chlorkörper im Vakuum über Phosphorpentoxyd verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Das Gewicht blieb selbst nach dreistündigem Erhitzen bei der Temperatur des Wasserdampfes konstant. Nach dreistündigem Erhitzen im Eisessigdampf war zwar eine Gewichtsabnahme eingetreten, doch machte sich zugleich ein starker Chlorgeruch bemerkbar. Nach abermals drei Stunden unter denselben Bedingungen ließ sich fast dieselbe Gewichtsverringerung und Geruch nach Salzsäure feststellen. Ohne Zersetzung ist also das Wasser nicht zu entfernen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure (50 %) und kaltem Chloroform; von heißem Chloroform wird sie bedeutend leichter aufgenommen, weshalb sich dieses zum Umkrystallisieren gut eignet.

Die Identität der bei 157° schmelzenden Verbindung mit Chlorbenzoyl-harnstoff ließ sich durch einen Vergleich beider Präparate beweisen.

Dazu wurde aus Benzoylchlorid und Harnstoff Benzoylharnstoff dargestellt, und dieser nach Chattaway<sup>1)</sup> chloriert. Nach dem Umkrystallisieren eines

<sup>1)</sup> loc. cit.

so gewonnenen Produktes aus heißem Eisessig entstand ein bei 148—150° sich zersetzender Chlorkörper, während Chattaway 157° angibt; allerdings fügt er bei, daß der Punkt der »explosionsartigen« Zersetzung sich gemäß der Art des Erhitzens verschiebe. Eine Krystallisation aus Chloroform gab sofort den Zersetzungspunkt zu 157° (korr.). Der Mischschmelzpunkt dieses Chlorbenzoylharnstoffs und des aus Benzoylcyanamid erhaltenen Chlorkörpers ergab keine Erniedrigung.

### Überführung des Chlorbenzoylharnstoffs in die Verbindung $C_8H_6O_2N_2$ .

1 g des Chlorkörpers wird in 12 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Masse besteht dabei ähnlich, wie beim Benzoylcyanamid, und wird erst nach einiger Zeit körnig. Hierauf wird filtriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet, wobei 0.8 g eines Körpers erhalten werden, welcher bei 141° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt und chlorfrei ist. Er ist nahezu rein, denn nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol erhöht sich der Schmelzpunkt der langen, weißen Krystallnadeln nicht.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Paraffin getrocknet:

0.1218 g Sbst.: 0.2646 g  $CO_2$ , 0.0430 g  $H_2O$ . — 0.0982 g Sbst.: 15.3 ccm N (25°, 769 mm). — 0.1001 g Sbst.: 0.2263 g  $CO_2$ , 0.0346 g  $H_2O$ . — 0.1019 g Sbst.: 15.9 ccm N (25°, 769 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ . Ber. C 59.21, H 3.73, N 17.32.  
Gef. » 59.25, 59.29, » 3.95, 3.72, » 17.50, 17.53.

Die Verbindung ist in viel kochendem Wasser löslich und krystallisiert daraus in langen Nadeln. Sehr leicht wird sie von Äther aufgenommen. Auch in viel kochender Salzsäure (17%) löst sie sich und kommt beim Abkühlen zunächst als milchige Trübung heraus, die an den kalten Wänden des Glases über der Flüssigkeit moosartige Blättchen bildet; bei weiterer Abkühlung klärt sich die Lösung, indem lange, einzelne Krystallnadeln, welche sich zum Teil in Sterne übereinander lagern, erscheinen. Von heißer, konzentrierter Salpetersäure wird sie gleichfalls aufgenommen und läßt sich daraus scheinbar unverändert umkrystallisieren. Erst bei längerem Kochen geht eine Zersetzung vor sich.

Auf Fehlingsche Lösung wirkt die Substanz nicht ein, und ihre alkalische Lösung wird von Wasserstoffsperoxyd (30%) beim kurzen Erwärmen auf 40° nicht angegriffen.

Diese Beobachtungen führten zu der im theoretischen Teil ausgesprochenen Vermutung über die Struktur dieser Verbindung. Sie kann kein wahrer Harnstoff mehr sein, ebensowenig ein Cyanamidderivat.

Dasselbe Produkt läßt sich mit allen seinen Eigenschaften auch aus dem Chlor-benzoyl-harnstoff *Chattaways* gewinnen.

Additionsprodukt aus Phenylisocyanat und der Verbindung  
 $C_8H_6O_2N_2$ .

1 g der soeben beschriebenen Substanz wird mit 2 Mol. Phenylisocyanat im Röhrchen gut gemischt und im Paraffinbad erwärmt. Bei 70° tritt klare Lösung ein, worauf sofort eine dicke, weiße Abscheidung erfolgt. Bei weiterem Erwärmen wird die Masse wieder flüssiger. Man erhitzt bis 120°, kühlt dann ab und behandelt mit absolutem Äther. Hierbei bleibt ein feinkörniges Rohprodukt in einer Menge von 1.3 g (ber. 1.74 g) zurück, das bei 150° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Nach dem Umkrystallisieren aus 50 ccm gewöhnlichem Alkohol und Waschen mit Äther beträgt das Gewicht der weißen Krystalle 0.8 g. Der Schmelzpunkt hat sich nicht mehr geändert.

Die Analyse ergab folgende Werte für das Additionsprodukt:

0.1206 g Sbst.: 0.2820 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O. — 0.1303 g Sbst.: 17.4 ccm N (25°, 777 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_3$ . Ber. C 64.01, H 3.94, N 14.98.  
 Gef. » 63.77, » 4.03, » 15.16.

asymm. Di-(*o*-nitrobenzoyl)-harnstoff,  
 $[C_6H_4(NO_2).CO]_2N.CO.NH_2$ .

2.5 g reines Cyanamid werden in etwa 40 ccm Pyridin gelöst, die Flüssigkeit in einer Kältemischung gekühlt, und während der Reaktion die Innentemperatur zwischen 0° und 5° gehalten. Dann werden 10 g *o*-Nitrobenzoylchlorid (*Kahlbaum*) in kleinen Portionen, am besten aus einer Tropfflasche, hinzugefügt. Beim Eintropfen bildet sich zunächst ein Additionsprodukt mit dem Pyridin, das man mit einem Glasstab gut verreiben und in Lösung bringen muß, um die Umsetzung mit dem Cyanamid zu ermöglichen. Wenn  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{2}{3}$  des Chlorids verbraucht sind, so scheidet sich das Reaktionsprodukt bereits aus. Die letzten Mengen des Chlorids dürfen nicht schneller zugegeben werden, und man muß für besonders gutes Verreiben sorgen. Die Umsetzung ist nach ungefähr einundeinhalber Stunde beendet, und man läßt nun noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren der dicken Masse stehen. Das Reaktionsprodukt hält Pyridin äußerst fest, denn, versetzt man die Reaktionsmasse mit verdünnten Säuren, so entstehen, wie die Bedingungen auch gewählt werden, große Harzklumpen, welche selbst beim Verreiben mit der Säure im Mörser nicht körnig werden. Man entfernt daher zuerst den größten Teil des überschüssigen Pyridins durch Behandlung mit sehr viel Wasser, wobei ein pulveriges, fast weißes Produkt erhalten wird, das man dann zwölf Stunden mit verdünnter Schwefelsäure

schüttelt. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen erhält man meist 5 g Rohprodukt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus 50 ccm Eisessig 3.7 g eines Produktes liefert, welches einen Schmelzpunkt von 200° (korr.) besitzt. Es tritt dabei Zersetzung zu einer hellgelben, trüben Flüssigkeit ein.

Versuche, größere Mengen des Körpers in einer Reaktion auf diese Art darzustellen, scheiterten.

Da die Mutterlauge der einmal umkrystallisierten Substanz noch starke Pyridinreaktion gibt, so wurde diese noch mehrmals bis zum Verschwinden der letztgenannten umkrystallisiert. Die bei 200° (korr., Z.) schmelzenden Krystalle bestehen aus Stäbchen und rechteckigen Blättchen; von ihnen lagern sich die Blättchen mit der Breitseite zu Bündeln. Sie wurden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und zur Analyse im Trockenschrank bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1431 g Sbst.: 0.2626 g CO<sub>2</sub>, 0.0391 g H<sub>2</sub>O. — 0.1149 g Sbst.: 0.2123 g CO<sub>2</sub>, 0.0326 g H<sub>2</sub>O. — 0.1670 g Sbst.: 23.0 ccm N (22°, 764 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 50.24, H 2.81, N 15.68.  
Gef. » 50.05, 50.39, » 3.05, 3.17, » 15.60.

Die Verbindung ist in Methylalkohol äußerst schwer löslich, schwer löslich in Äthylalkohol, leicht in Aceton und Pyridin. Zur Reinigung eignet sich am besten Eisessig.

Mit Wasserstoffsuperoxyd findet in alkalischer Lösung bei 40° erst nach längerer Zeit eine Einwirkung statt; erhöht man die Temperatur, so verläuft die Oxydation schneller. 1 g Substanz wird in 5 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge (30 %) gelöst und 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30 %) zugegeben. Hierbei fällt zunächst ein weißer Körper aus, der den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials besitzt. Beim Erwärmen tritt wieder Lösung ein, und dann beobachtet man abermals eine Fällung. Sobald sich beim weiteren Erwärmen ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar macht, wird in Eis abgekühlt, wobei 0.5 g eines Körpers mit den Eigenschaften und dem Schmelzpunkt des *o*-Nitro-benzamids ausfallen. Das hellgelbe Filtrat gibt nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Filtrieren 0.1 g eines Körpers vom Schmp. 234° (Zersetzung), der, wie die folgende Darstellung und Analyse beweisen, *o*-Nitrobenzoyl-harnstoff vorstellt.

#### Darstellung von *o*-Nitrobenzoyl-harnstoff aus Harnstoff und *o*-Nitro-benzoylchlorid.

3.5 g gepulverter und getrockneter Harnstoff (2 Mol.) werden im Reagensglas mit 5 g *o*-Nitrobenzoylchlorid gut gemischt und in ein

Paraffinbad gebracht, dessen Temperatur man langsam steigert. Man rührt so lange gut durch, bis die Erhärtung der Masse es verbindet. Sind 130—140° Badtemperatur erreicht, so digeriert man so lange, bis alles trocken ist, wozu etwa 1½—2 Stunden nötig sind. Nach dem Erkalten läßt sich die harte, weiße Reaktionsmasse von dem Glase sehr leicht abtrennen. Man pulvert und zerreibt sie noch im Mörser mit Wasser, läßt damit einige Zeit stehen und filtriert.

Aus zwei in dieser Weise angestellten Versuchen erhält man im Durchschnitt je 7 g Rohprodukt. Es wird aus 40 ccm siedendem Eisessig umkrystallisiert, aus welchem der Harnstoff in schönen, gelben Nadeln in einer Menge von 3—4 g mit einem Schmelzpunkt von 237° (korr., Zersetzung) krystallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz im Trockenschrank bei 90° getrocknet.

0.1216 g Sbst.: 0.2037 g CO<sub>2</sub>, 0.0419 g H<sub>2</sub>O. — 0.1140 g Sbst.: 20.2 ccm N (23°, 771 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 45.89, H 3.37, N 20.14.

Gef. » 45.69, » 3.85, » 20.17.

Die Verbindung ist in der acht- bis zehnfachen Menge siedenden Eisessigs, auch in Essigsäure (50%), löslich und krystallisiert daraus in schönen, flimmernden Blättchen und beiderseits gezackten Stäbchen, die sich zu Büscheln kreuzen. Von absolutem und gewöhnlichem Alkohol wird sie sehr schwer aufgenommen. In Alkalien, auch in konzentrierten, löst sie sich mit hellgelber Farbe und ist daraus durch Säuren fällbar.

*o*-Aminobenzoyl-harnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>).CO.NH.CO.NH<sub>2</sub>.

2 g *o*-Nitrobenzoyl-harnstoff werden mit 75 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler zum lebhaften Sieden erhitzt, dann mit 25 ccm Wasser und 2 g Natriumchlorid versetzt und nochmals aufgeköcht. Hierauf wird in die siedendheiße Flüssigkeit eine Menge von 20 g Zinkstaub geschüttet, wobei man ein lebhaftes Aufsieden beobachtet. Sobald spontan keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wird eine Viertelstunde auf dem Wasserbad unter öfterem Umschütteln digeriert, kurz aufgeköcht, siedendheiß filtriert, und der Zinkstaub mit kochendem, gewöhnlichem Alkohol ausgezogen. Beim Abkühlen scheiden sich aus dem gelben Filtrat gelbe Krystalle ab. Ohne diese zu filtrieren, wird der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt, die beim Abkühlen und Stehen an der Luft sehr dunkel wird. Beim Erkalten fällt aus dieser Flüssigkeit eine schöne, braune, verfilzte Krystallmasse aus, die noch Zink enthält. Die Krystalle werden aus 5 ccm heißer Essigsäure

(50%) umkrystallisiert, wobei 0.2 g kleine, braune Nadeln erhalten werden, welche völlig aschefrei sind.

Zur Analyse wurde eine Stunde bei 90° getrocknet:

0.1234 g Sbst.: 0.2410 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.0879 g Sbst.: 18.2 ccm N (24°, 773 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53.57, H 5.06, N 23.51.  
Gef. » 53.26, » 5.34, » 23.51.

Das Amin hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Beim schnellen Erhitzen im Röhrchen gibt es bei 200° unter Zusammenziehen und Dunkelwerden Ammoniak ab und wandelt sich quantitativ in Benzoylen-harnstoff um, dessen Schmelzpunkt über 350° liegt. Schon bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech, leichter sichtbar im Glühröhrchen, kann man die Bildung des Harnstoffs in herrlich irisierenden Blättchen wahrnehmen, wobei Ammoniak frei wird.

Beim Kochen desamins mit verdünnten Säuren, auch Essigsäure, löst es sich; in dem Augenblick aber, wo die Lösung vollständig wird, scheidet sich in weißen, voluminösen Krystallen der Benzoylen-harnstoff aus. Bei gewöhnlicher Temperatur wird dagegen das Amin während eines Tages beim Stehen mit verdünnten Säuren nicht verändert.

In Essigsäure (50%) ist es kalt nur halb so löslich als in der Hitze, schwer löslich in gewöhnlichem Alkohol, in dem es blauviolett fluoresciert, fast unlöslich in Methylalkohol, sehr schwer löslich in Benzol; aus allen drei letztgenannten Mitteln kommt es in ganz feinen, irisierenden Nadeln heraus, die eine bräunliche Farbe besitzen.



Benzoylen-harnstoff wird auch erhalten, wenn das rohe, zinkhaltige Reduktionsprodukt einer Darstellung von *o*-Aminobenzoyl-harnstoff mit viel verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad digeriert wird. Es tritt zunächst klare Lösung ein, die jedoch sogleich eine neue, rein weiße Fällung von anderer Krystallgestalt gibt. Nach kurzem Aufkochen wird filtriert und aus kochendem Eisessig umkrystallisiert, aus dem schöne, weiße Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 356° (korr.) herauskommen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Trockenschrank bei 90° getrocknet:

0.1207 g Sbst.: 0.2602 g CO<sub>2</sub>, 0.0445 g H<sub>2</sub>O. — 0.1421 g Sbst.: 21.6 ccm N (24°, 772 mm).

$C_3H_6O_2N_2$ . Ber. C 59.21, H 3.73, N 17.32.

Gef. » 58.79, » 4.12, » 17.24.

In verdünnten Säuren, auch Essigsäure (50%), ist der Harnstoff in der Hitze löslich und krystallisiert beim Abkühlen in prismatischen Stäbchen aus. In siedendem gewöhnlichem Alkohol ist er noch schwerer als das Amin löslich, und die Lösung fluoresciert nicht. Dagegen fluorescieren seine Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und verdünnten Alkalien mit blauvioletter Grundfarbe, die etwas fahler ist als beim Amin. Aus Eisessig kommt er in langgestreckten, sechseckigen, flachen Blättchen heraus, die sich meist zu Rosetten kreuzend zusammenlagern.

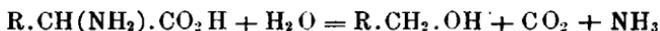
Seine äußerst leichte Bildung durch bloßes Erhitzen des *o*-Aminobenzoylharnstoffs wurde bereits bei diesem erwähnt.

## 120. Felix Ehrlich: Über Tryptophol ( $\beta$ -Indolyl-äthylalkohol), ein neues Gärprodukt der Hefe aus Aminosäuren.

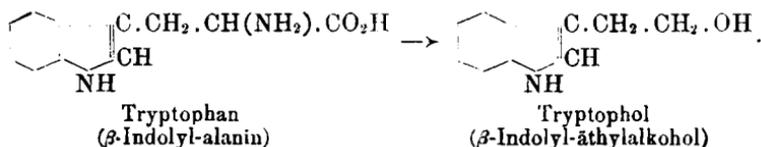
[Aus dem Landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. März 1912.)

Von den Gärprodukten der lebenden Hefe, deren Entstehung aus Aminosäuren sich auf Grund der früher<sup>1)</sup> aufgestellten Gleichung



voraussetzen ließ, verdienen die Alkohole aus Aminosäuren der aromatischen und heterocyclischen Reihe besondere Beachtung, da es sich hier meist um bisher unbekannte, sehr eigenartige chemische Verbindungen handelt. In dieser Hinsicht reiht sich dem vor einiger Zeit beschriebenen Tyrosol (*p*-Oxyphenyl-äthylalkohol) aus Tyrosin der jetzt neu aufgefundene  $\beta$ -Indolyl-äthylalkohol ebenbürtig an, dem ich wegen seiner analogen Beziehungen zum Tryptophan den Namen »Tryptophol« geben möchte, und dessen Bildung zufolge der nachstehenden Formelbilder ohne weiteres verständlich ist:



Tryptophol entsteht ähnlich wie Tyrosol, wenn man Hefe auf Lösungen von Tryptophan mit dem üblichen Zusatz von Zucker und anorganischen Nährsalzen wachsen läßt, oder wenn man Trypto-

<sup>1)</sup> F. Ehrlich, B. 40, 1047 [1907]; 44, 139 [1911].