

Hordenin.

3 g *p*-Oxy-phenäthylchlorid wurden in einem Einschlußrohr mit einem Überschuß der berechneten Menge 33-proz. alkoholischer Dimethylamin-Lösung 3 Stunden auf 100° erhitzt. Die dann nach Verdampfen des Alkohols und Amins verbleibende krystallinische Masse wurde in wenig Wasser aufgenommen, mit einem Überschuß von Natriumcarbonat versetzt und im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen des Äthers blieb die freie Base fast farblos zurück und ließ sich durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle vollständig reinigen. Bei Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden im ganzen 3 g reines Hordenin gewonnen, d. h. 95 % der theoretischen Ausbeute. Das Hordenin krystallisierte aus Wasser, in dem es sich ziemlich schwer löste, in feinen weißen Nadelchen und schmolz bei 118° übereinstimmend mit den früher erhaltenen Präparaten. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform und rötet Phenolphthalein-Lösung.

0.1128 g Sbst. (im Vakuum über H₂SO₄ getr.): 0.3007 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 736 mm). — 0.1661 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₀H₁₅ON. Ber. C 72.73, H 9.09, N 8.49.

Gef. » 72.70, » 9.25, » 8.47, 8.41.

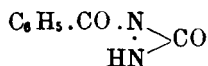
310. Otto Diels und Harukichi Okada: Über die Konstitution der aus Benzoyl-chlorharnstoff und Alkali entstehenden Verbindung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juli 1912.)

Der Benzoyl-chlorharnstoff, der nach Chattaway und Wünsch¹⁾ bei der Chlorierung von Benzoylharnstoff entsteht, läßt sich nach Beobachtungen von O. Diels und A. Wagner²⁾ auch aus Benzoyl-cyanamid ohne Schwierigkeit darstellen.

Bei der Einwirkung von verdünntem Alkali verliert er 1 Molekül Salzsäure und verwandelt sich, wie die letztgenannten Autoren gezeigt haben, in ein Produkt, dem — zunächst ohne Beweis — die Strukturformel:



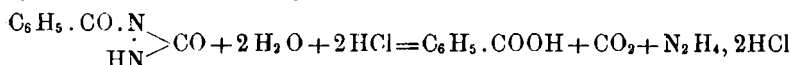
zugrunde gelegt wurde.

¹⁾ Soc. 95, 129 [1909].

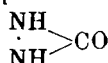
²⁾ B. 45, 874 [1912].

Die bisherige Untersuchung dieser Verbindung hat nun Material zutage gefördert, das mit der angenommenen Formel durchaus im Einklang steht und sie wesentlich stützt¹⁾.

So zeigt sich, daß sie sowohl durch wäßrige Salzsäure, wie auch durch Bromwasserstoff-Eisessig in Benzoesäure und die entsprechenden Salze des Hydrazins zerlegt werden kann:

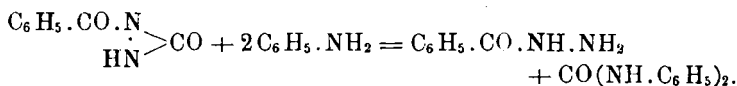


Ob sich bei diesem Zerfall Benzoylhydrazin neben Kohlendioxyd bildet und das erstere sekundär in Benzoesäure und Hydrazin zerfällt oder ob primär die Benzoyl-Gruppe abgespalten wird und ein zunächst noch hypothetisches Zwischenprodukt

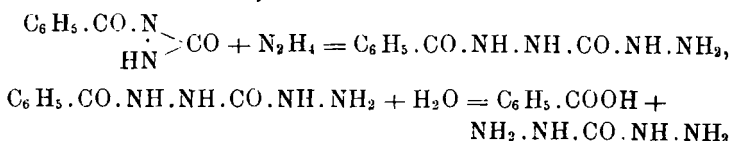


entsteht, hat sich bisher experimentell nicht entscheiden lassen, doch werden die Versuche zur Isolierung der letztgenannten interessanten Substanz noch fortgesetzt.

Auch die Einwirkung verschiedener Basen führt zu Resultaten, die mit den soeben besprochenen durchaus übereinstimmen. So erhält man beim Erhitzen des Benzoylkörpers mit Anilin neben Diphenyl-harnstoff noch Benzhydrazid, so daß man wohl berechtigt ist, den Reaktionsverlauf folgendermaßen zu formulieren:



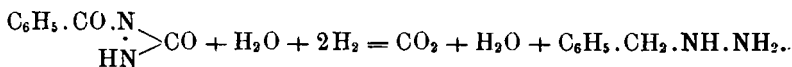
Verwendet man als Base Hydrazinhydrat, so spielt sich die Umsetzung insofern etwas anders ab, als lediglich der Dreiring gesprengt wird, das Molekül als solches indessen erhalten bleibt. Als Reaktionsprodukt beobachtet man das bisher noch unbekannte Benzoyl-carbohydrazid, welches bei der weiteren Spaltung in Benzoesäure und Carbohydrazid zerfällt:



Endlich soll noch kurz mitgeteilt werden, daß auch die Erscheinungen bei der Reduktion der fraglichen Substanz durchaus im Rahmen der bisher angeführten Beobachtungen liegen. Denn bereits von ge-

¹⁾ Die Annahme einer polymeren Formel erscheint wegen des niedrigen Schmelzpunkts der fraglichen Verbindung so gut wie ausgeschlossen.

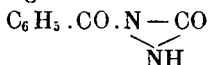
linde wirkenden Reduktionsmitteln wird sie glatt unter Abspaltung von Kohlensäure zu Benzyl-hydrazin reduziert:



Über weitere Umsetzungen der Benzoylverbindung, ihre theoretische Bedeutung, sowie über andere Acylderivate der Muttersubstanz

$\begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ soll in einer späteren ausführlichen Untersuchung berichtet werden, und wir behalten uns ausdrücklich das weitere Studium der hier besprochenen Verbindungen und Reaktionen vor.

Einwirkung von wäßriger Salzsäure auf die Verbindung



1 g des Benzoylkörpers wird mit 10 ccm rauchender Salzsäure (1.19) im Einschlußrohr 3 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt von der überschüssigen Salzsäure abfiltriert, auf Ton abgepreßt und mit Äther ausgezogen.

Die ätherische Lösung gibt beim Abdunsten des Lösungsmittels einen krystallinischen Rückstand, der, zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisiert, weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 121° liefert, die aus Benzoesäure bestehen.

Die bei der Behandlung mit Äther unlösliche Substanz schmilzt bei 198°, ihre wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung stark und gibt mit Alkali neutralisiert und mit Benzaldehyd geschüttelt Benzalazin. Sie besteht zweifellos aus Hydrazin-dichlorhydrat.

Spaltung durch Bromwasserstoff-Eisessig.

2 g der Substanz werden mit 10 ccm bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig im Einschlußrohr 3 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rohrinhalt in einen Destillierkolben umgefüllt und der Überschuß des Lösungsmittels durch Destillation im luftverdünnten Raum bei möglichst niedriger Temperatur entfernt.

Der weiße, krystallinische Rückstand wird mit Äther behandelt und filtriert. Verdampft man das Filtrat, so hinterbleibt Benzoesäure, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und durch ihren Schmelzpunkt (121°) identifiziert wurde.

Der in Äther unlösliche Teil wird aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert und zersetzt sich nach dem Trocknen beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 200°.

Bei der Analyse ergab sich folgender Wert für Brom:

0.1964 g Sbst.: 0.3807 g Ag Br.

$\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 82.4. Gef. Br 82.46,

der das Vorliegen eines Hydrazin-dibromhydrates beweist.

Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wird Bromwasserstoff abgespalten, und es entsteht ein Produkt, das bereits bei 85° schmilzt, sich gegen 215° zersetzt und Fehlingsche Lösung stark reduziert. Diese Eigenschaften und das Ergebnis der Analyse stimmen auf Hydrazin-monobromhydrat:

0.1727 g Sbst.: 0.0671 g H_2O . — 0.0961 g Sbst.: 0.1598 g AgBr.

H_3N_2Br . Ber. H 4.4, Br 70.8.

Gef. » 4.3, » 70.6.

Reaktion mit Anilin.

1 g der Verbindung wird mit 1.2 g Anilin im Reagensglas bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse auf Ton abgepreßt, hierauf mit kaltem Wasser verrührt und scharf abgesaugt.

Der in Wasser unlösliche Teil wird aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, bildet dann glänzende Nadeln, die bei 235° schmelzen und ist identisch mit Diphenyl-harnstoff.

0.1385 g Sbst.: 16.0 ccm N (17° , 750 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13.37. Gef. N 13.2.

Das Filtrat wird im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft und der Rückstand zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Die so gewonnene Substanz reduziert Fehlingsche Lösung bereits in der Kälte, schmilzt bei 112° und stellt Benzoylhydrazin vor.

Einwirkung von Hydrazin-hydrat.

1 Tl. der Verbindung und 1.5 Tle. Hydrazinhydrat werden mit einander vermischt und einige Minuten auf 100° erhitzt. Die nach dem Abkühlen feste Masse wird auf Ton abgepreßt, aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und bildet dann weiße, fettig glänzende Blättchen, die Fehlingsche Lösung reduzieren und bei 186° schmelzen.

$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. C 49.5, H 5.2, N 28.9.

Gef. » 49.9, » 5.3, « 28.9.

Wird das Produkt, das, wie oben auseinandergesetzt wurde, aus der Benzoylverbindung des Carbohydrazids besteht, auf dem Wasserbade einige Zeit mit rauchender Salzsäure behandelt, so tritt Spaltung in Benzoesäure und Carbohydrazid ein. Erstere scheidet sich direkt beim Abkühlen des Reaktionsgemisches aus, und um das letztere zu gewinnen, hat man nur nötig, das Filtrat von der Benzoesäure zunächst mit Alkohol und dann mit Äther zu versetzen. Der ausfallende, weiße, krystallinische Niederschlag — das Carbohydrazid-dichlorhydrat — wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und schmilzt dann bei 210° . Zur Gewinnung der freien Base wird

das Salz in wenig Wasser gelöst, mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge neutralisiert, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit warmem Alkohol behandelt.

Wird dieser teilweise verdunstet, so scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, die Fehlingsche Lösung reduzieren und bei 152° — dem Schmelzpunkt des Carbohydrazids — schmelzen.

Überführung der Verbindung in Benzyl-hydrazin.

4 g Substanz werden in 30 ccm Wasser suspendiert und unter Erwärmen auf etwa 80° allmählich soviel 6-proz. Natriumamalgam hinzugefügt, daß auch nach Beendigung der Reaktion ein Überschuß davon vorhanden ist. Beim Schütteln mit dem Amalgam entsteht alsbald eine klare Lösung, aus der sich aber etwa nach $\frac{1}{2}$ Stunde ein Öl abzuscheiden beginnt. Nach 1 Stunde wird der Versuch unterbrochen, die ölige Schicht von der wäßrigen abgehoben, in 20 ccm Aceton aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wird nochmals mit etwa 20 ccm Äther behandelt, von den Verunreinigungen filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Äther befreit. Es hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die stark basischen Charakter besitzt, Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung reduziert und charakteristische Salze bildet. Zur Gewinnung des Chlorhydrats wird die Base mit überschüssiger Salzsäure versetzt, die weiße, krystallinische Masse auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt zunächst bei 145° , ist also derselbe wie der des Benzylhydrazin-dichlorhydrates. Beim Liegen an der Luft sinkt er indessen allmählich, und schließlich erhält man ein Präparat, das auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol konstant bei 111° schmilzt. Es ist identisch mit Benzylhydrazin-monochlorhydrat.

0.0613 g Sbst.: 0.0564 g AgCl.

$C_7H_{11}N_2Cl$. Ber. Cl 22.4. Gef. Cl 22.7.

Die ursprüngliche wäßrige, nochmals mit Aceton ausgeschüttelte Lösung enthält keine reduzierende Substanz mehr und gibt beim Ansäuern eine starke Entwicklung von Kohlendioxyd.