

427. P. Schestakoff: Zu der Abhandlung von O. Diels und Harukichi Okada »Über die Konstitution der aus Benzoylchlorharnstoff und Alkali entstehenden Verbindung«.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Polytechn. Instituts St. Petersburg.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1912.)

Die von O. Diels und Harukichi Okada¹⁾ beschriebene Verbindung wurde schon im Jahre 1908 von mir in Gemeinschaft mit W. Kind und A. Lebedew dargestellt und studiert²⁾. Sie entsteht bei Einwirkung der unterchlorigsauen Salze (unter den Bedingungen der bekannten Hofmannschen Reaktion) auf Benzoylharnstoff und entspricht der empirischen Formel C_7H_7NO , welche jedoch zu verdoppeln ist, weil das Molekulargewicht — 162 (kryoskopisch in Eisessig) gefunden wurde. Auch wurde von uns festgestellt, daß dieser Körper bei dem Erwärmen mit Wasser, Säuren und Alkali 1 Molekül Wasser aufnimmt und quantitativ in Benzoylhydrazin und Kohlendioxyd zerfällt. Hieraus folgt, daß im Molekül die $C_6H_5.CO$ -Gruppe mit zwei aneinander gekoppelten Stickstoffatomen verbunden ist, wobei die letzteren kein einziges Wasserstoffatom aufweisen; denn weder Methyljodid noch salpetrige Säure wirken auf sie ein.

Der Körper $C_8H_6N_2O_2$ besitzt deutlich ausgesprochen die Eigenschaften schwacher Säuren (Phenole) und gibt mit Basen wohl definierte Salze, welche leicht durch Kohlensäure zerlegt werden. Die Analyse dieser Salze zeigt, daß in einem Molekül eine Enolgruppe vorhanden ist.

Bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz wurde der entsprechende Äther (Schmp. 114°) erhalten, welcher beim Erwärmen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr (150°) in Benzoylhydrazin, Kohlendioxyd und Methylalkohol zerlegt wird. Auf Grund dieser Ergebnisse ist die erhaltene Verbindung als Derivat des Isodiazomethans zu betrachten, und zwar als Benzoyl-isodiazomethanol, $C_6H_5.CO.N-N$.

$$\begin{array}{c} \text{C.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$$

Bei den Reaktionen ist es uns nicht gelungen, eine isomere, dem Hydrazimethan entsprechende Form $C_6H_5.CO.N-NH$ zu beobachten.

$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{NH} \end{array}$$

Noch früher³⁾ ist von mir gefunden worden, daß bei der Einwirkung der unterchlorigsauen Salze auf Harnstoff sich Hydrazin

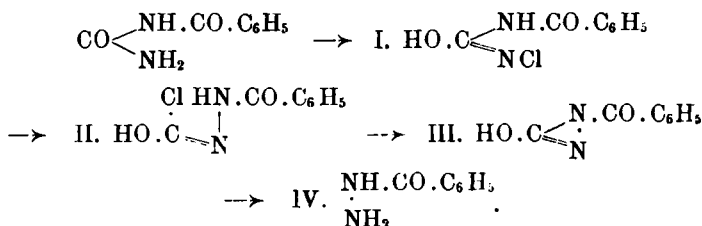
¹⁾ B. 45, 2437 [1912].

²⁾ Ж. 40, 330 [1908]; Ann. de l'Inst. Polyt. à St. Pétersbourg, XIII, I, 59 [1910].

³⁾ Ж. 37, 1 [1905]; C. 1905, I, 1227.

bildet, und daß diese Reaktion nach dem Hofmannschen Schema verläuft (Verwandlung der Säureamide im Amine). Dasselbe hat auch A. Darapsky¹⁾ für einige komplizierte Carbamide beobachtet.

Auch in unserem Falle erleidet der Benzoylharnstoff bei der Behandlung mit unterchlorigsauren Salzen eine Reihe von ähnlichen Umwandlungen, und als Endprodukt entstehen Benzoyl-isodiazomethanol und Benzoyl-hydrazin:



Die erste Phase dieser Verwandlungen führt zu der Bildung von Benzoyl-chlor-harnstoff, und die Beobachtung von O. Diels und H. Okada kann nur als ein Beweis der Richtigkeit des von uns angeführten Reaktionsverlaufs dienen.

Wir hoffen, daß auch »das weitere Studium der hier beschriebenen Verbindungen« unsere Beobachtungen bestätigen wird.

St. Petersburg, den 23. Oktober 1912.

428. Hans Fischer und Heinrich Röse: Über den Abbau des Bilirubins und der Bilirubinsäure.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 8. November 1912.)

Während der Blutfarbstoff unter der Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff bei 100° vollständig in seine Bausteine, die drei Basen und zwei Säuren zerfällt, ist das Bilirubin relativ beständig gegen dieses Reduktionsmittel. Es konnte die Basenfraktion in nennenswerter Menge bis jetzt nicht erhalten werden.

Daß Spuren von Basen entstehen, haben zuerst Orndorff und Teeple²⁾ festgestellt. Sie erhielten mit Sublimat geringe Mengen eines Quecksilberdoppelsalzes, das nach diesen Autoren andere Eigenschaften zeigte als das Hämopyrrol-quecksilber-Doppelsalz. Diese

¹⁾ J. pr. [2] 76, 433.

²⁾ Salkowski-Festschrift, S. 305.