

mann und Fromm nicht unmittelbar gegeben waren – in der Hoffnung, daß das erwähnte Benzyliden-urethan intermediär bei der Einwirkung von Schwefel auf diese Verbindungen entstehen könnte.

Vorversuche hatten ergeben, daß Schwefel und Diurethane keine klare Schmelze geben, daß also die Gefahr besteht, daß aus diesem Grunde keine Reaktion zustande kommt. Es wurde daher nach einem Lösungsmittel gesucht, in dem sowohl der Schwefel als auch die Diurethane löslich sind. Als solches erwies sich Diphenyl geeignet, das bei 254° siedet, also bei der Temperatur, die für das Eintreten der „Disulfid-Reaktion“ nach Baumann und Fromm bekannt war. Im Blindversuch erwies sich Diphenyl als beständig gegen Schwefel.

Erhitzt man nun Diurethane mit Diphenyl als Lösungsmittel in Gegenwart von Schwefel im Luftbad auf 215°, so zersetzen sie sich und es destilliert eine Flüssigkeit ab, die sauer riecht, und in einer Vorlage aufgefangen unter starker Erwärmung und Abscheidung eines weißen Kristallisates nach einiger Zeit erneut reagiert.

Die ausgeschiedenen weißen Kristalle erwiesen sich als Allophansäure-äthylester. Die abgesaugte Flüssigkeit konnte durch Fraktionieren in zwei Teile zerlegt werden, in einen flüssigen und in einen kristallinen. Die Flüssigkeit ließ sich leicht als Äthylalkohol, die kristallisierte Verbindung als Urethan identifizieren. Nach diesen Befunden war mit Sicherheit anzunehmen, daß die Diurethane bei 215° unter Abspaltung von Cyansäure und Äthanol zerfallen. Es ist bekannt, daß Cyansäure und Äthylalkohol unter Bildung von Allophansäure-äthylester und Urethan reagieren⁵⁾.

Im Reaktionsgemisch entsteht wahrscheinlich als Zwischenprodukt Benzyliden-urethan bzw. Anisyliden-urethan (IVa bzw. IVb), das man sich aus dem Ausgangsmaterial leicht durch Abspaltung eines Mol. Äthanol und eines Mol. Cyansäure entstanden denken kann.

Diese Verbindungen selbst zu fassen, gelang allerdings nicht. Es liegen aber für ihre Entstehung gewisse Anhaltspunkte vor, und es ist zu vermuten, daß sie unter den bei unseren Versuchen vorliegenden Arbeitsbedingungen sofort entweder zerfallen oder mit anderen Zerfallsprodukten reagieren.

Es tritt nun die Frage auf, wieweit an diesem Zerfall der Schwefel im Reaktionsgemisch ursächlich beteiligt ist, und wieweit das Lösungsmittel – Diphenyl – den Ablauf der Reaktion beeinflusst. Die Reaktion wurde aus diesem Grunde auch in Diphenyl bei Abwesenheit von Schwefel durchgeführt. Hierbei verlief die Reaktion grundsätzlich gleichartig. Jedoch zeigte es sich, daß etwa um ein Drittel weniger Alkohol und Cyansäure abgespalten wurden als in Anwesenheit von Schwefel.

Die Menge des abgeschiedenen Gemisches an Cyansäure und Äthanol wurde durch den Gewichtsverlust bestimmt, den das Reaktionsgemisch während der Reaktion erfuhr. Bei Abwesenheit des Schwefels deutete dieser ziemlich genau auf das Entweichen von einem Mol. Cyansäure und einem Mol. Äthanol aus einem Mol. Diurethan hin, eine Tatsache, die sich am einfachsten mit der intermediären Entstehung von Benzyliden-urethan erklären läßt. Durch Anwesenheit von Schwefel scheint dieser Prozeß katalytisch beeinflusst zu wer-

⁵⁾ J. Liebig u. F. Wöhler, A. 54, 370 [1845].

den, so daß in diesem Fall der Gewichtsverlust bei der Reaktion etwa um die Hälfte mehr beträgt.

Wieder etwas anders scheint die Umsetzung zu verlaufen, wenn man nun auch das Lösungsmittel wegläßt und das Benzal-diurethan über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Hierbei destilliert in der Hauptsache nur Äthanol ab. Das Entweichen von Cyansäure tritt stark zurück und im Destillat bilden sich nur geringe Mengen an Allophansäure-äthylester.

Auffallende Übereinstimmung zeigen aber in allen Fällen die Zersetzungspunkte von Benzal- und Anisal-diurethan, ganz gleich ob man mit oder ohne Lösungsmittel, mit oder ohne Schwefel arbeitet. Sie liegen ziemlich scharf bei 215°.

Bereitete die Identifizierung der Reaktionsprodukte im Destillat verhältnismäßig wenig Schwierigkeiten, so war es weniger einfach aus dem Reaktionsrückstand definierte Stoffe zu isolieren, und es war noch nicht möglich, den Zerfallsmechanismus restlos zu klären.

Die Untersuchungen wurden namentlich dadurch erschwert, daß ein beträchtlicher Teil des angesetzten Reaktionsgutes bei der thermischen Zersetzung, sei es mit oder ohne Schwefel, mit oder ohne Diphenyl als Lösungsmittel in eine glasige Masse übergeht, die alle Anzeichen eines Harzes hat und aus der es nicht gelang, niedrigmolekulare Stoffe zu isolieren. Man mußte sich daher darauf beschränken, einige wenige definierte Verbindungen zu identifizieren und aus diesen Ergebnissen versuchen, einiges Licht in den Reaktionsablauf zu bringen.

Beim Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. ließ sich bei dem Versuch der thermischen Zersetzung des Benzal-diurethans i. Ggw. von Schwefel durch vielfaches Fraktionieren des abdestillierten Diphenyls ein farbloses Öl isolieren, das als Benzonitril (VI) identifiziert wurde. Die Entstehung von Benzonitril wird verständlich, wenn man sich vorstellt, daß das als Zwischenprodukt angenommene Benzyliden-urethan (IVa) unter Abspaltung von Äthanol und Kohlenoxyd weiter zerfällt. In den entweichenden Gasen ließ sich CO ohne Schwierigkeiten nachweisen (s. Versuchsteil). Bei den Versuchen ohne Schwefel und ohne Diphenyl als Lösungsmittel konnten wir diese Verbindung nicht isolieren, obwohl der Geruch gewisser Fraktionen des abdestillierten Diphenyls auch hier sein Vorliegen, wenn auch in kleinsten Mengen, wahrscheinlich macht. Es sieht also so aus, als ob die Anwesenheit von Schwefel im Reaktionsgemisch gerade diese zweite Reaktion begünstigt. Hierfür spricht auch der größere Gewichtsverlust des Reaktionsgemisches während der Reaktion bei der Anwesenheit des Schwefels.

Die Isolierung des entsprechenden Anissäurenitrils aus Anisal-diurethan bei der thermischen Zersetzung in Diphenyl in Anwesenheit von Schwefel gelang nicht. Dies ist deshalb nicht verwunderlich, weil die physikalischen Konstanten denen des Lösungsmittels Diphenyl so naheliegen, daß die Isolierung der etwa entstehenden geringen Mengen aus dem Diphenyl ziemlich aussichtslos war. Es ist aber zu hoffen, in weiteren Versuchen auch dieser Verbindung habhaft zu werden, wenn ein geeigneteres Lösungsmittel für die thermische Zersetzung des Anisal-diurethans verwendet wird.

Der wichtigste kristallisierte Körper, den wir aus dem Reaktionsgemisch isolieren konnten, ist Lophin (2.4.5-Triphenyl-imidazol, X). Es entsteht bei der thermischen Zersetzung des Benzal-diurethans immer, ganz gleich ob man mit oder ohne Lösungsmittel, mit oder ohne Schwefel im Reaktionsgemisch arbeitet. Lophin kann aber nur entstanden sein aus drei Molekülen Benzal-

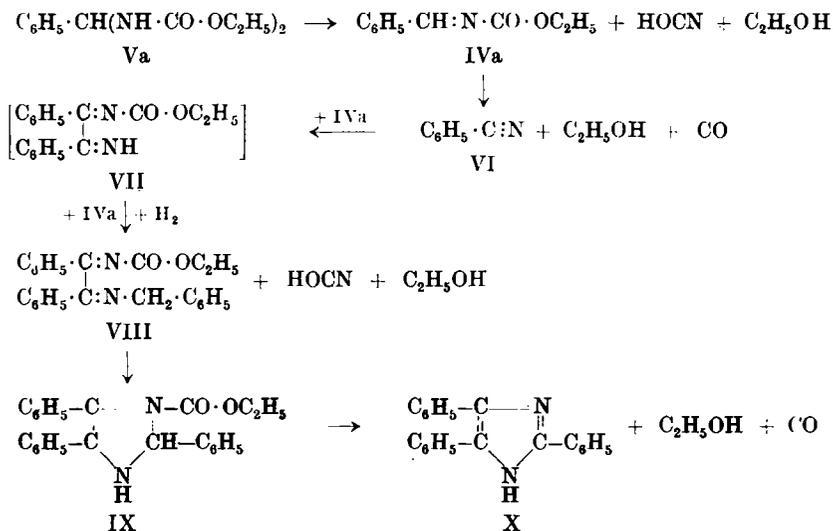
diurethan, die sich ringförmig zusammenlagern unter wahrscheinlicher Abspaltung von 6 Mol. Äthanol, 4 Mol. Cyansäure und vermutlich 2 Mol. Kohlenoxyd. Bei dieser Bilanz besteht allerdings ein Defizit von zwei Atomen Wasserstoff, als deren Lieferant der harzige Anteil des Reaktionsgemisches zwanglos gedacht werden kann.

Die dem Lophin analoge Verbindung bei der thermischen Zersetzung des Anisal-diurethans zu isolieren gelang bis heute nicht. Hier wurden im Reaktionsgemisch außer Ausgangsmaterial nur harzige Produkte gefunden, die sich der Kristallisation hartnäckig entzogen. Es scheint überhaupt, daß das Anisal-diurethan bei der thermischen Zersetzung viel stärker zur Harzbildung neigt als das Benzal-diurethan. Hier sind zur Klärung weitere Versuche notwendig.

Aus dem Reaktionsgemisch bei der thermischen Zersetzung des Benzal-diurethans in Diphenyl gelang es, einen weiteren kristallisierten Stoff zu isolieren, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Bruttoformel $C_{24}H_{22}O_2N_2$ zukommt. In dieser Verbindung liegt aller Wahrscheinlichkeit nach eine Vorstufe des Lophins bei der Bildung aus Benzal-diurethan vor und wir glauben ihn als 3-Carbäthoxy-2.4.5-triphenyl- Δ^4 -imidazolin (IX) formulieren zu müssen. Aus dieser Verbindung konnte zwanglos durch Abspaltung von 1 Mol. Äthanol und 1 Mol. CO das Lophin (X) entstehen.

Der ganze Reaktionsablauf der thermischen Zersetzung des Benzal-diurethans dürfte dann formelmäßig vielleicht wie folgt aussehen:

1 Mol. Benzal-diurethan (Va) geht unter Abspaltung von Cyansäure und Äthanol in Benzyliden-urethan (IVa) über. Dieses spaltet dann Äthanol und Kohlenoxyd ab, wobei Benzonitril (VI) entsteht. An die dreifache Bindung des Benzonitrils lagert sich 1 Mol. Benzyliden-urethan an unter Aufrichtung



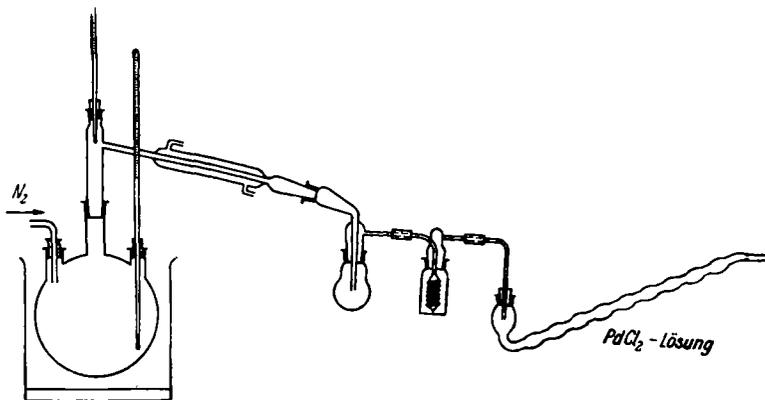
einer C-C-Bindung und Übergang der Nitrilgruppe in eine Iminogruppe zu dem hypothetischen *N*-Carbäthoxy-dibenzoyl-diimid (VII). Als Derivat eines 1.2-Diketons neigt diese Verbindung zur Bildung eines Imidazolringes, wie er

z. B. auch aus Diacetyl, Ammoniak und einem Aldehyd entsteht. Die freie Iminogruppe vereinigt sich nun vielleicht unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff mit einem weiteren Mol. Benzyliden-urethan, das seinerseits ein Mol. Äthanol und ein Mol. Cyansäure abspaltet. Es würde dann dabei *N*-Carbäthoxy-*N'*-benzyl-dibenzoyl-diimid (VIII) entstehen, das sich seinerseits unter Ringschluß und Wanderung eines Wasserstoffatoms zum 3-Carbäthoxy-2.4.5-triphenyl- Δ^4 -imidazolin (IX) stabilisiert, der Verbindung $C_{24}H_{22}O_2N_2$, die gefaßt wurde. Möglich ist aber auch, daß diese Verbindung selbst das *N*-Carbäthoxy-*N'*-benzyl-dibenzoyl-diimid (VIII) ist, das ebenfalls die Bruttoformel $C_{24}H_{22}O_2N_2$ hat. Aus beiden ist die Entstehung von Lophin (X) unter Abspaltung von Äthanol und CO denkbar.

Beschreibung der Versuche

1) Thermische Zersetzung von Benzal-diurethan (Va) in Diphenyl in Gegenwart von Schwefel

Ein Gemisch von 150 g Benzal-diurethan (Va), 56 g Schwefel (1 : 3) und 400 g Diphenyl wurden im Stickstoffstrom in der nachstehend abgebildeten Apparatur erhitzt.



Abbild. Apparatur zur thermischen Zersetzung von Benzal-diurethan

Am Ende der Apparatur wird das entweichende Gas zum Nachweis des entstehenden Kohlenoxyds durch eine Palladium(II)-chlorid-Lösung (0.2-proz.) geleitet.

Bei 215° beginnt die Destillation einer stechend sauer riechenden Flüssigkeit. Es wird unter langsamer Temperatursteigerung bis zum Siedepunkt des Diphenyls erhitzt, bis keine nennenswerten Mengen an Destillat mehr übergehen. Die Palladium(II)-chlorid-Lösung scheidet Palladium ab (CO-Nachweis!).

Gewichtsverlust des Reaktionsgemisches: 71.0 g, Gewicht des Destillats: 58.9 g.

Aus dem Destillat scheiden sich unter Erwärmung weiße Kristalle ab, nach dem Absaugen und Waschen mit Äther 16.3 g. Aus Äthanol-Wasser (2 : 1) umkristallisiert Schmp. 191°.

$C_4H_8O_3N_2$ (132.1) Ber. C 36.34 H 6.11 N 21.21 Gef. C 36.50 H 6.16 N 20.83

Es ist Allophansäure-äthylester entstanden (Lit.: Schmp. 190–191°). Das mit dem Waschäther vereinigte Filtrat wird vom Äther befreit und der Rückstand (32.5 g) fraktioniert.

Flüssiger Anteil: Äthanol. Identifizierung durch den Sdp. 76–80° und positive Jodoformprobe. *p*-Nitro-benzoylchlorid gibt *p*-Nitro-benzoesäure-äthylester vom Schmp. 58–59°.

Kristallisierter Anteil: Urethan, destilliert bei 76–97°/5 Torr. Aus Benzol + Ligroin (1 : 4) umkristallisiert: Schmp. 53° (mit einem Urethan bekannter Herkunft keine Schmp.-Erniedrigung).

Aus dem Reaktionsprodukt wurde das Lösungsmittel Diphenyl i. Vak. abdestilliert. Aus dem abdestillierten Diphenyl wurde durch wiederholtes Fraktionieren des jeweiligen Vorlaufes ein farbloses Öl isoliert, das als Benzotrinitril (VI) identifiziert wurde. Ausb. 9.6 g vom Sdp. 187–189°.

C_7H_5N (103.1) Ber. N 13.95 Gef. N 13.46

Zur weiteren Identifizierung wurde mit Wasserstoffperoxyd in Wasser b. Ggw. von Kalilauge Benzamid hergestellt⁶⁾. Schmp. 129° (Lit.: Schmp. 130°).

Nach Abdestillieren des Benzotrinitrils und Diphenyls blieben 132.9 g Reaktionsprodukt zurück, welche mit 500 ccm Aceton extrahiert wurden; dabei blieben 41.2 g unverbrauchter Schwefel ungelöst.

Nach teilweisem Einengen der Acetonlösung schied sich ein weißes Kristallinat, wahrscheinlich Cyanursäure, ab (2.5 g; Schmp. > 350°).

$C_3H_3O_3N_3$ (129.0) Ber. C 27.89 H 2.34 N 32.56 Gef. C 28.30 H 2.48 N 31.92

Weiteres Einengen der Acetonlösung ergab 23.7 g kristallisiertes Lophin (X). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester und Methanol Schmp. 271°.

Mit aus Hydrobenzamid dargestelltem Lophin trat keine Schmp.-Erniedrigung ein.

$C_{21}H_{16}N_2$ (296.2) Ber. C 85.09 H 5.45 N 9.46 Gef. C 85.14 H 5.35 N 9.40

Nach vollständigem Verdampfen des Acetons blieb ein ölig-er brauner Rückstand (50.3 g). Dieser gab bei 4 Torr fraktioniert ein Destillat (24.1 g) und einen harzigen Rückstand (21.9 g).

Das Destillat erstarrte beim längeren Stehen zu einer wachsartigen Masse, die nacheinander aus Benzol + Ligroin und Benzol umkristallisiert wurde. Die Verbindung hatte den Schmp. 182° und gab keine Schmp.-Erniedrigung mit Benzal-diurethan.

2) Thermische Zersetzung von Benzal-diurethan (Va) in Diphenyl (ohne Schwefel)

Ein Gemisch von 150 g Benzal-diurethan (Va) und 400 g Diphenyl wurde, wie unter 1) beschrieben, thermisch zersetzt. Der Versuch verlief äußerlich genau wie bei 1). Die Menge des erhaltenen Destillates war aber geringer.

Gewichtsverlust durch die Reaktion: 48.9 g,

Destillat 44.1 g.

Das Destillat verhielt sich wie bei I und wurde in gleicher Weise aufgearbeitet:

Allophansäure-äthylester 14.6 g,

Flüssiger Rückstand 25.3 g.

Dieser wurde in Äthanol und Urethan zerlegt. Identifizierung wie bei 1). Aus dem Reaktionsprodukt wurde das Lösungsmittel Diphenyl i. Vak. abdestilliert und der Rückstand (71.1 g) mit Aceton extrahiert. 1.0 g (Cyanursäure!) blieben ungelöst.

Beim Einengen des Acetonextraktes wurden 20.0 g eines kristallisierten Produktes erhalten, das durch häufiges Umkristallisieren nacheinander aus Essigester und Methanol zu reinigen versucht wurde. Nachdem es nicht gelang, ein einheitliches Produkt zu erhalten, wurde eine Reinigung durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd (nach Brockmann, Benzol als Lösungsmittel und 15% Methanol in Benzol als Eluierungsmittel) versucht. Die Hauptfraktion bestand aus weißen Kristallnadeln vom Schmp. 207°.

$C_{24}H_{22}O_2N_2$ (370.2) Ber. C 77.80 H 5.99 N 7.57

Gef. C 77.60 H 5.88 N 7.26 Mol.-Gew. 381 (nach Rast i. Campher)

Die Verbindung ist höchstwahrscheinlich 3-Carbäthoxy-2.4.5-triphenyl- Δ^4 -imidazolin (IX). Nach völligem Abdampfen des Acetons blieben 41.3 g gelbbrauner ölig-er Rückstand, der i. Vak. destilliert wurde. Das Destillat (11.6 g) erstarrte wachsartig.

Rückstand: Glasig erstarrendes Harz, das nicht mehr destillierbar ist (24.6 g). Es wurde in 150 ccm Benzol heiß gelöst. Aus der Lösung schieden sich 1.3 g eines kristalli-

⁶⁾ B. Radziszewski, B. 18, 355 [1885].

sierten Stoffes aus, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 272° schmolz und mit synthet. Lophin keine Schmp.-Erniedrigung gab. Aus dem Destillat wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol Ausgangsmaterial (Benzal-diurethan) mit dem Schmp. 182° erhalten.

$C_{13}H_{15}O_4N_2$ (266.2) Ber. C 58.61 H 6.82 N 10.53 Gef. C 58.63 H 6.71 N 10.63

3) Thermische Zersetzung von Benzal-diurethan (Va) ohne Schwefel und ohne Lösungsmittel

76 g Benzal-diurethan (Va) wurden genau wie bei 1), aber ohne Schwefel und ohne Diphenyl als Lösungsmittel thermisch zersetzt. Reaktionsablauf wie bei 1).

Gewichtsverlust des Reaktionsgemisches: 31.0 g,
Destillat 23.0 g.

Aus dem Destillat schied sich nur sehr wenig (1.9 g) Allophansäure-äthylester ab. Es wurden weiterhin Äthanol und Urethan im Destillat nachgewiesen. Das Reaktionsprodukt, mit Aceton extrahiert, schied ein weißgelbes Kristallisat ab (9.5 g). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester und Methanol Schmp. 272°. Es war wiederum Lophin entstanden (mit synthet. Lophin keine Schmp.-Erniedrigung).

Nach vollständigem Abdestillieren des Acetons blieb ein glasiges Harz (24.6 g) zurück, aus dem keine definierte Verbindung mehr isoliert werden konnte.

4) Thermische Zersetzung von Anisal-diurethan (Vb) in Diphenyl b. Ggw. von Schwefel

Ein Gemisch von 166 g Anisal-diurethan (Vb), 56 g Schwefel (1:3) und 400 g Diphenyl wurden, wie unter 1) beschrieben, im Luftbad erhitzt.

Gewichtsverlust des Reaktionsgemisches: 71.9 g,
Destillat 57.6 g.

Es kristallisierten im Destillat 12.0 g Allophansäure-äthylester aus.

Das Filtrat (38.3 g) des Destillats ließ sich wie bei 1) in Äthanol und Urethan zerlegen.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Vak.-Destillation vom Diphenyl befreit, der Rückstand (132.4 g) mit 500 ccm Aceton extrahiert. Dabei blieben 42.9 g unverbrauchter Schwefel ungelöst.

Weiteres Einengen des Acetonextraktes führt zu harzigen Reaktionsprodukten, aus denen es bisher nicht gelang, definierte Verbindungen zu isolieren.